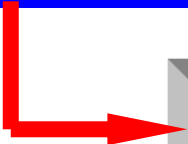


# DTA/DSC



**DETERMINAÇÃO DA CURVA DE AQUECIMENTO - T**  
**ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA**  
**CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC**

**MEDIDAS DE VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E DE ENERGIA**



**TENDÊNCIA ENTÁLPICA**  
**CONTEÚDO DE CALOR ( $\Delta H$ )**  
**CALOR ESPECÍFICO ( $C_p$ )**



**AO AQUECER UMA AMOSTRA:**

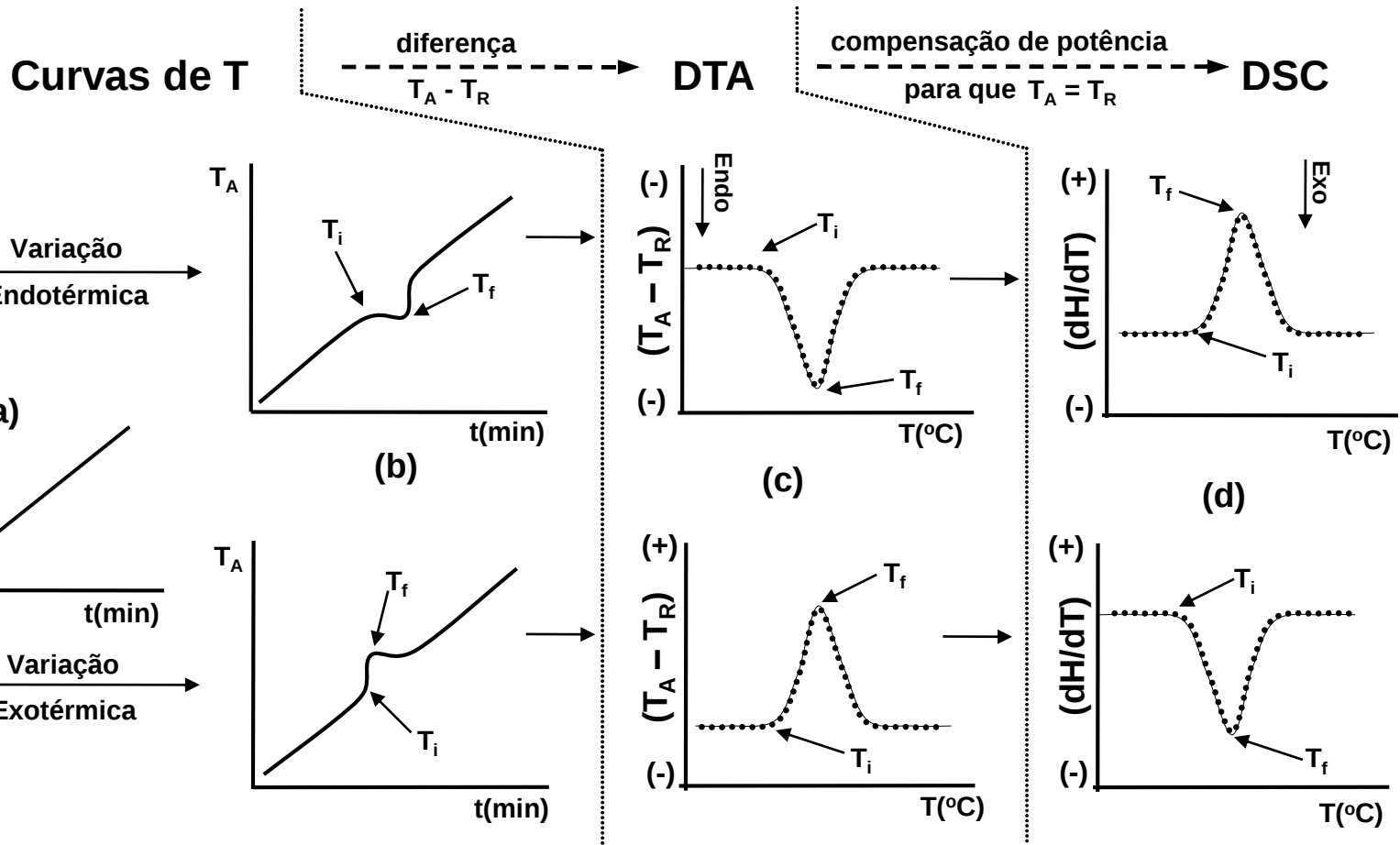
- O SEU CALOR ESPECÍFICO VARIA MUITO POUCO;**
- AO MUDAR DE ESTADO, ALTERA RAPIDAMENTE.**

**AO AQUECER UMA AMOSTRA TAMBÉM OCORREM PROCESSOS FÍSICOS E QUÍMICOS [FUSÃO E DECOMPOSIÇÃO] NOS QUAIS HÁ VARIAÇÕES DE ENTALPIA [CALOR LATENTE DE FUSÃO, CALOR DE REAÇÃO, ETC.].**



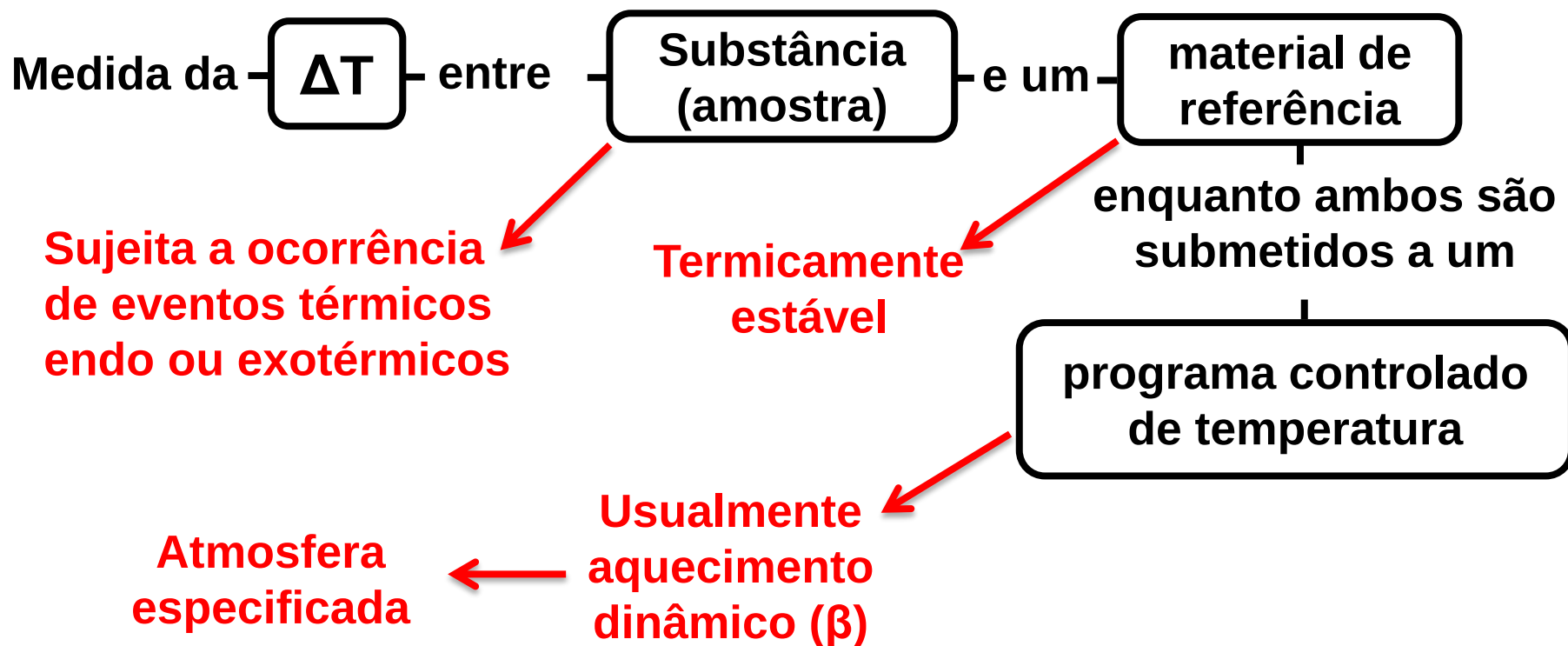
# **TRÊS TÉCNICAS FORAM DESENVOLVIDAS:**

- 1) DETERMINAÇÃO DA CURVA DE AQUECIMENTO (T)**
- 2) ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)**
- 3) CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

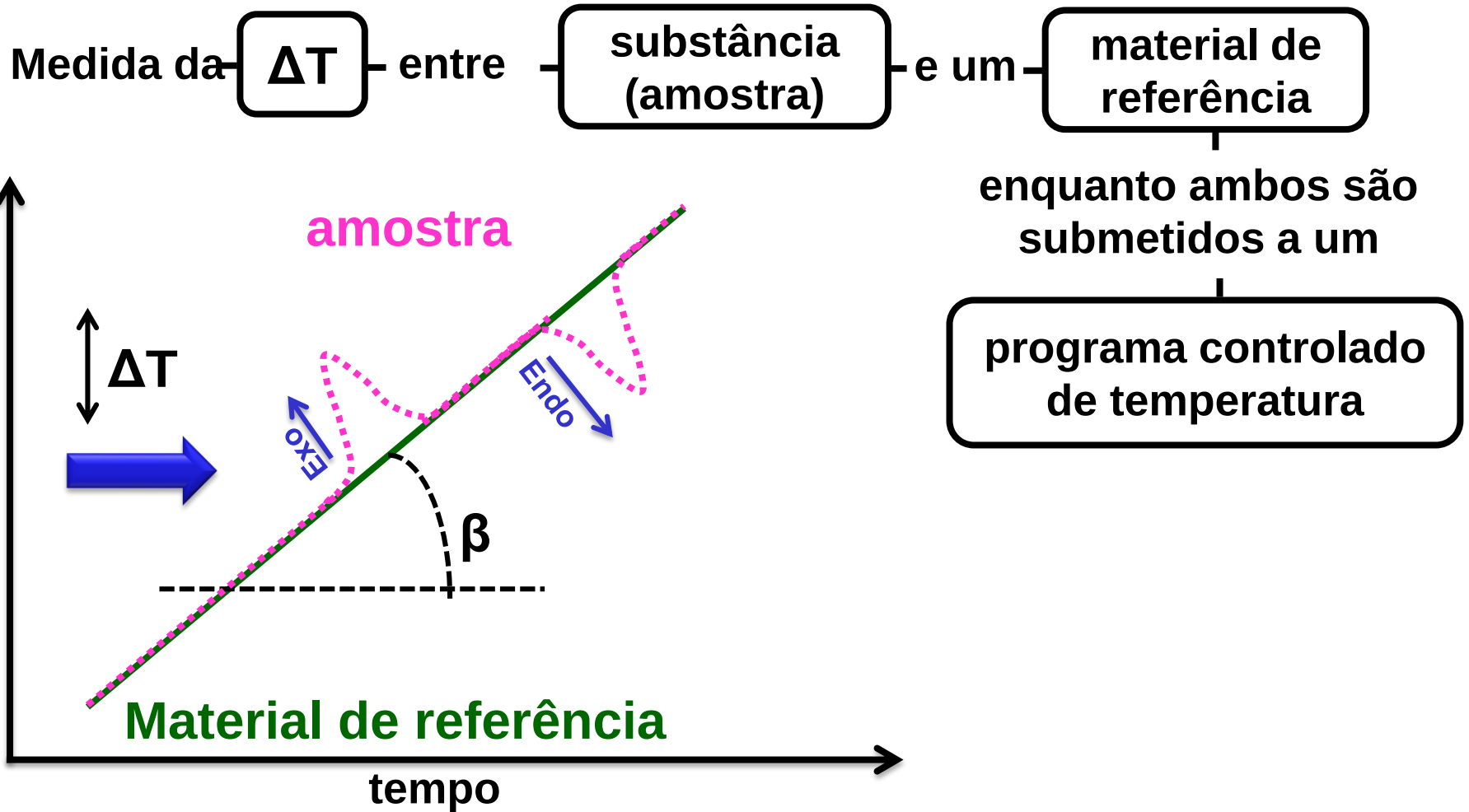


**Evolução dos sistemas empregados na avaliação de eventos térmicos associados com variação de temperatura ou de entalpia de um dado material (A = amostra; R = material de referência).**

# Análise térmica diferencial (DTA)



As variações de temperatura na amostra são devidas as transições entálpicas ou reações, conhecidas como endotérmicas ou exotérmicas.



As  $\Delta T$  relativas aos fenômenos físicos ou químicos são detectadas por um método diferencial como ilustrado na Fig. 2.  $T_A$  e  $T_R$  são, respectivamente,  $T_{\text{amostra}}$  e  $T_{\text{referência}}$  e  $T_A - T_R$  ( $\Delta T$ ) é a função registrada.

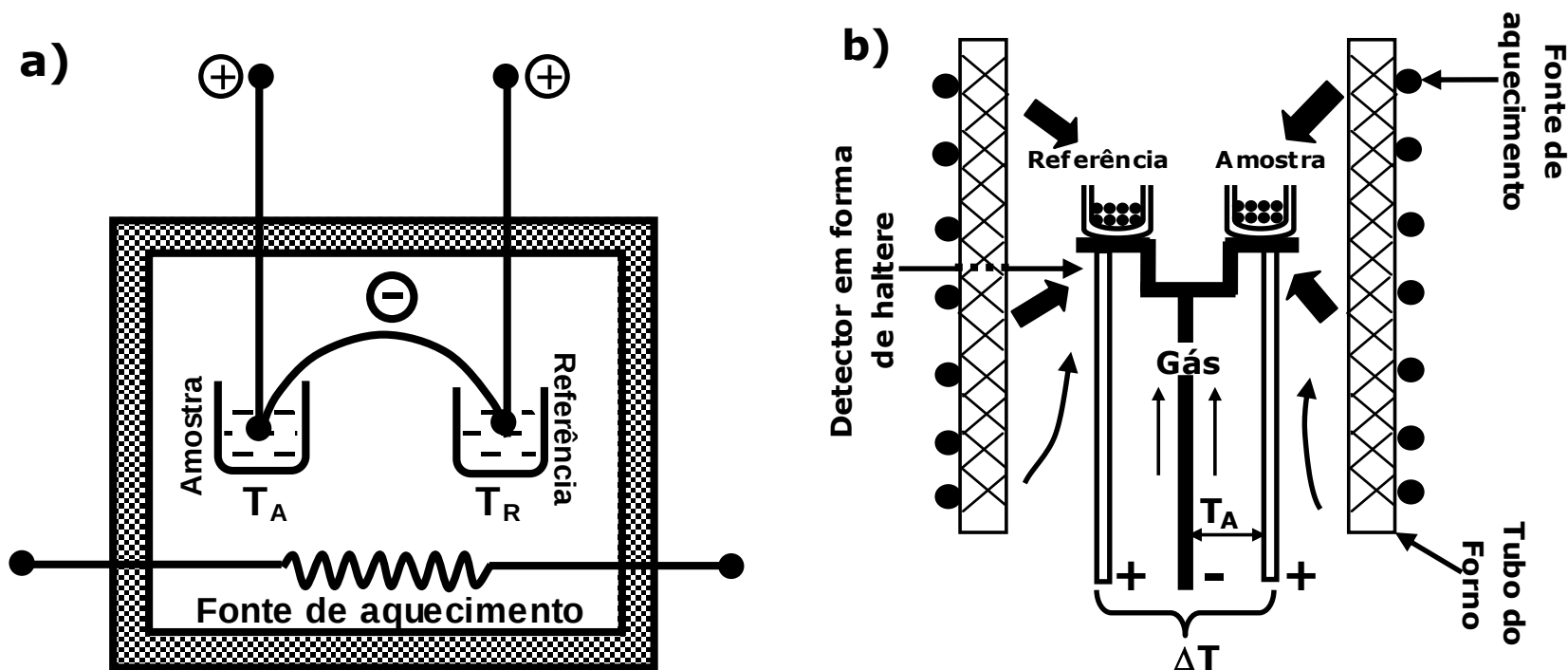
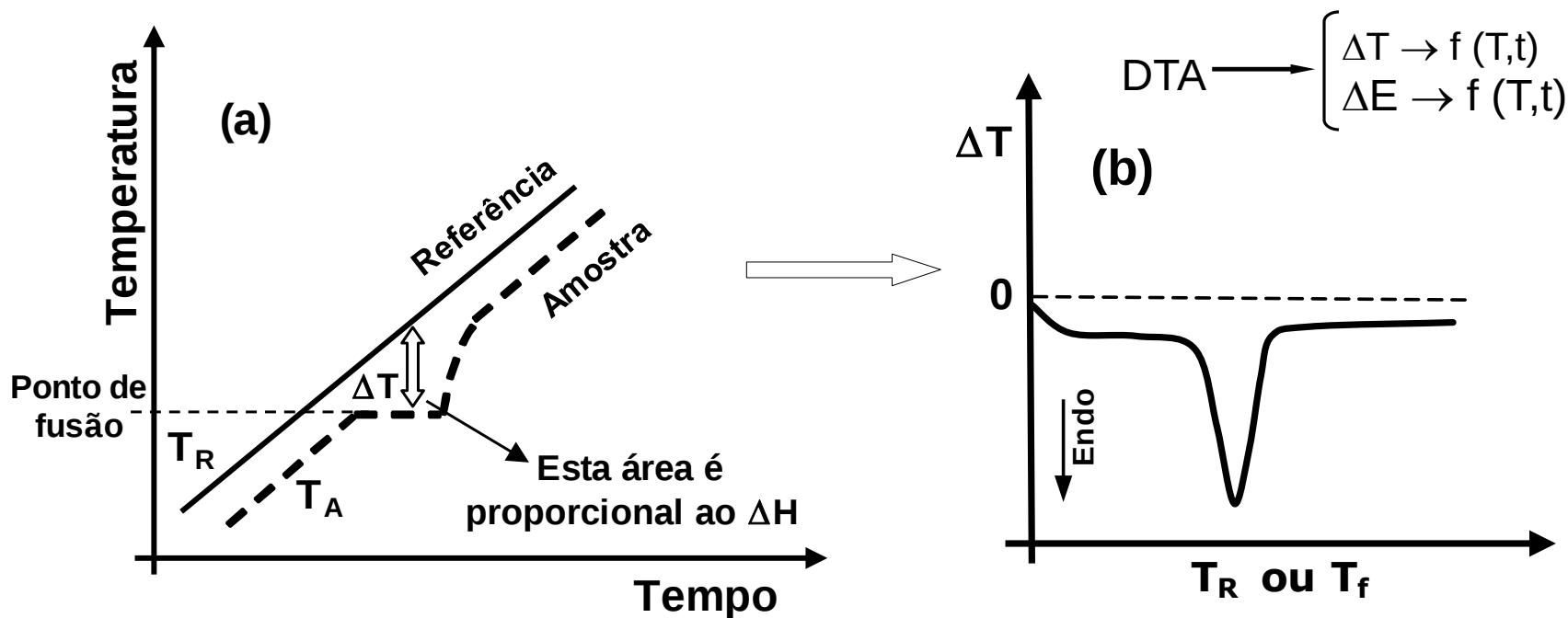
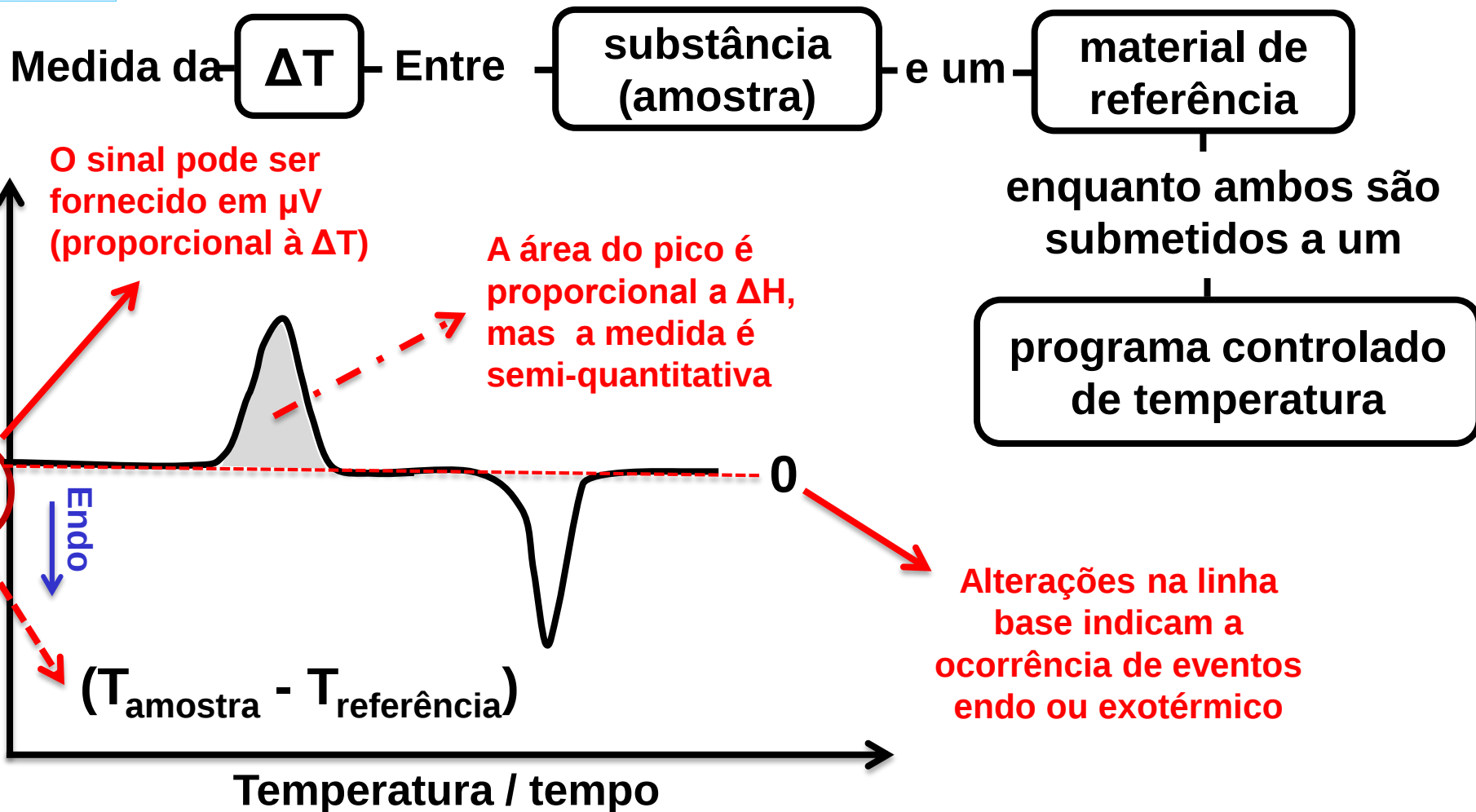


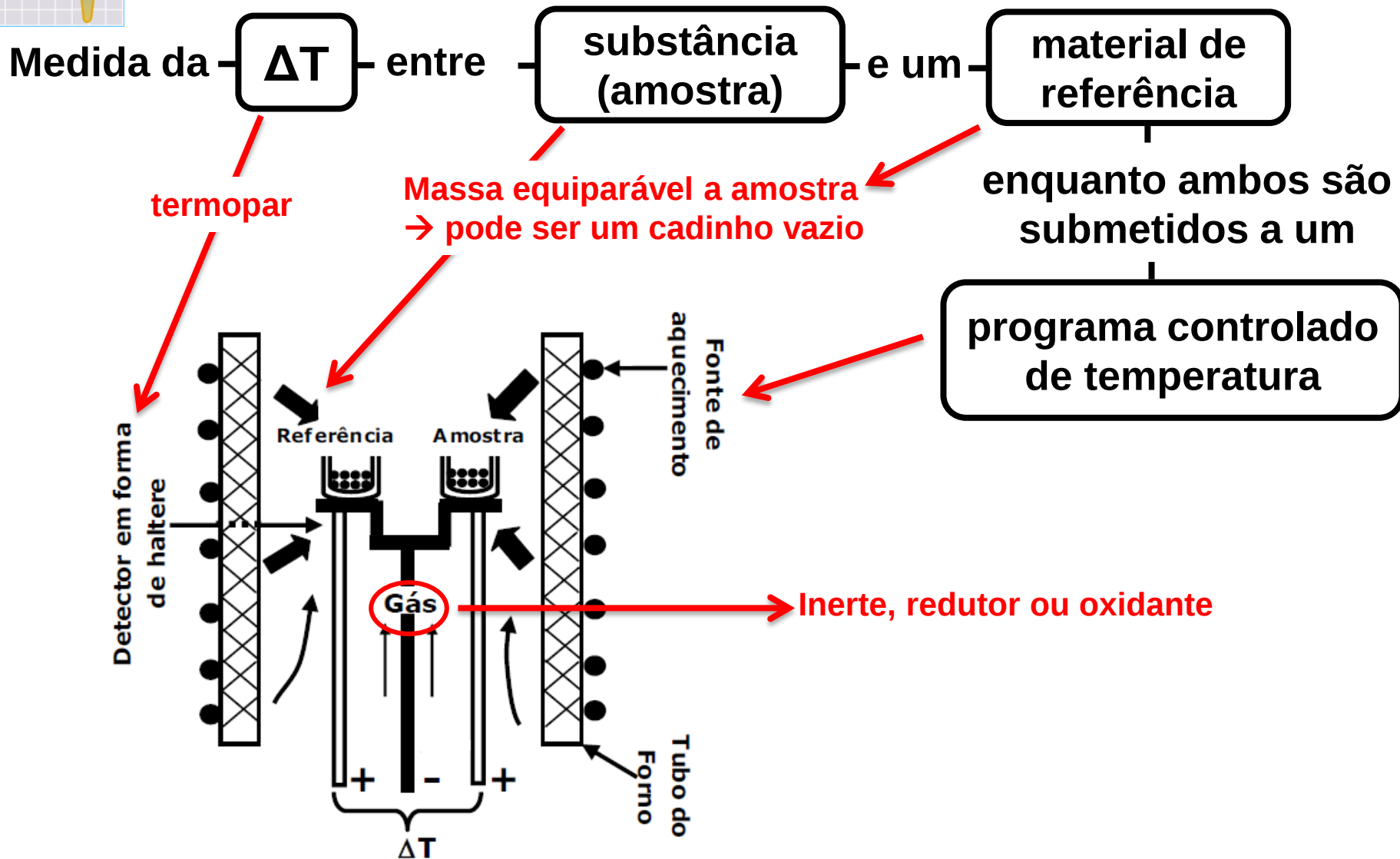
Ilustração de células DTA: a) Clássica; b) Moderna

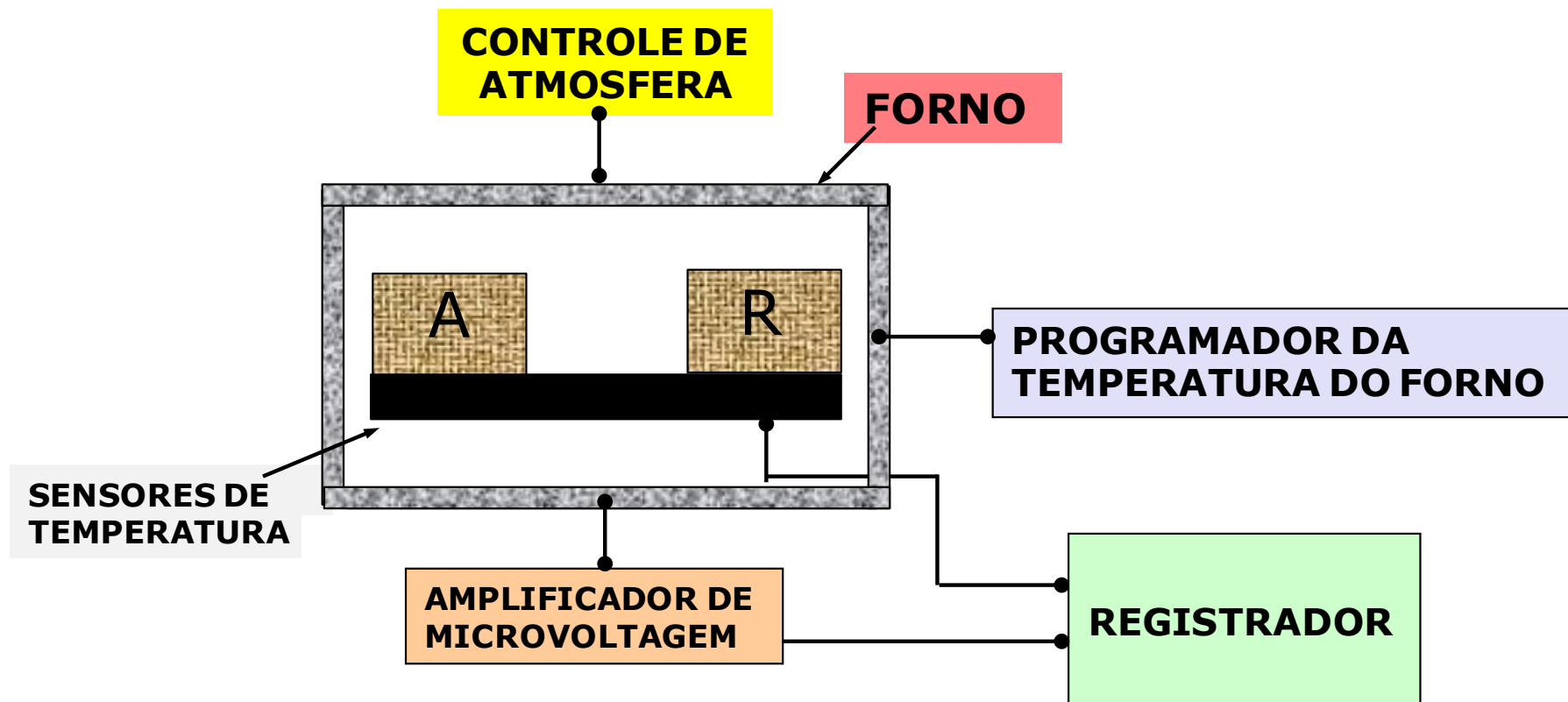
Curva DTA: registros de  $\Delta T \longrightarrow T(^{\circ}\text{C})$  ou  $t \text{ (min)}$ . Os eventos são apresentados na forma de picos. Os ascendentes caracterizam os eventos do tipo exotérmicos, enquanto os descendentes, os endotérmicos.



Variação de temperatura durante a fusão: (a) Curvas de aquecimento de uma amostra hipotética e de um material de referência; (b) Curva DTA [ $\Delta T(T_A - T_R)$  vs  $T_R$ ], gerada a partir das curvas obtidas em (a).

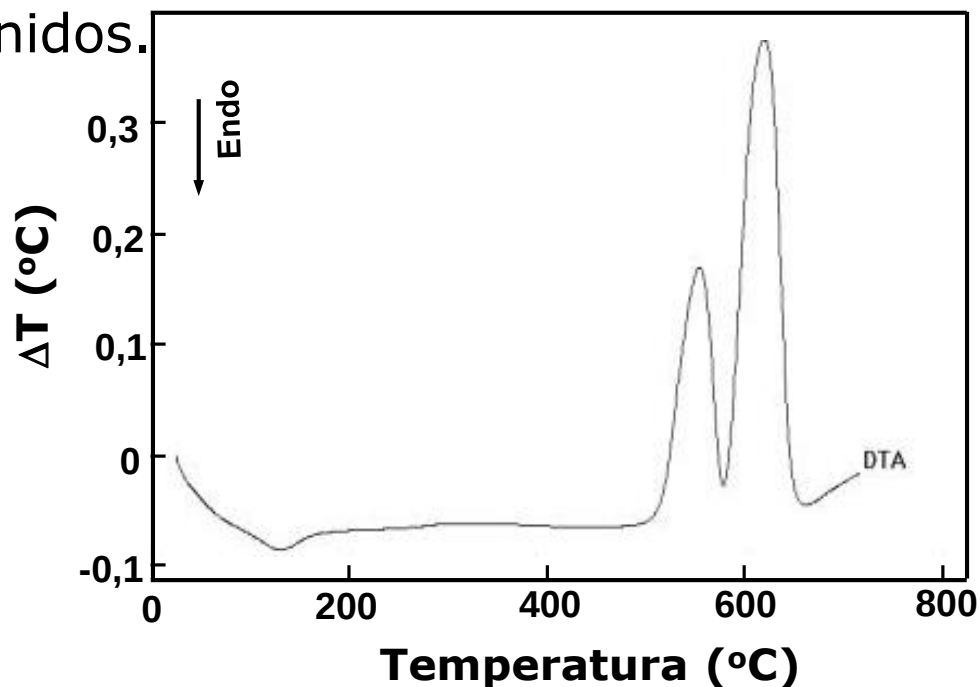






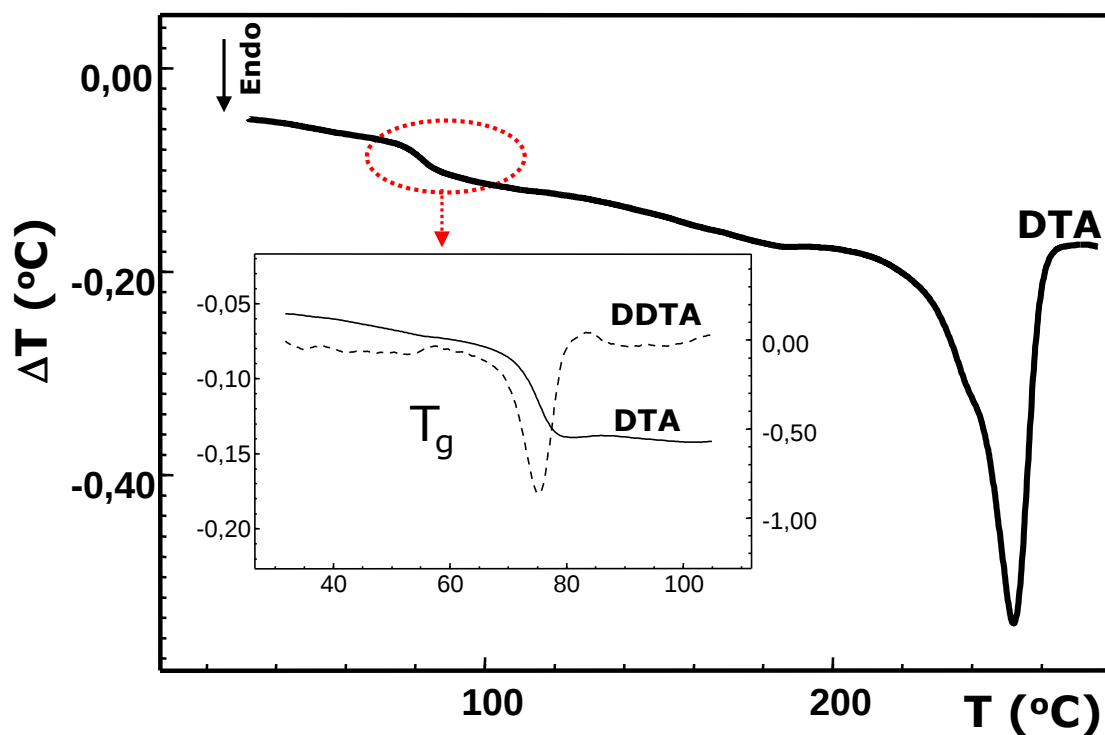
**Diagrama de bloco de um sistema DTA**

A Figura a seguir, ilustra uma curva DTA de uma amostra de um p-toluenossulfonato de lantânio hidratado caracterizando um evento endotérmico e dois exotérmicos, bem definidos.



Curva DTA obtida sob atmosfera dinâmica de He e  $\beta$  de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de um amostra de  $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

No caso de transições de 2ª ordem observa-se mudança de linha base, sem picos. Por exemplo, a transição vítrea ( $T_g$  *glass transition*) evidenciada por uma variação na linha base no sentido endotérmico. A Figura 6 ilustra uma curva DTA de uma amostra de PET.



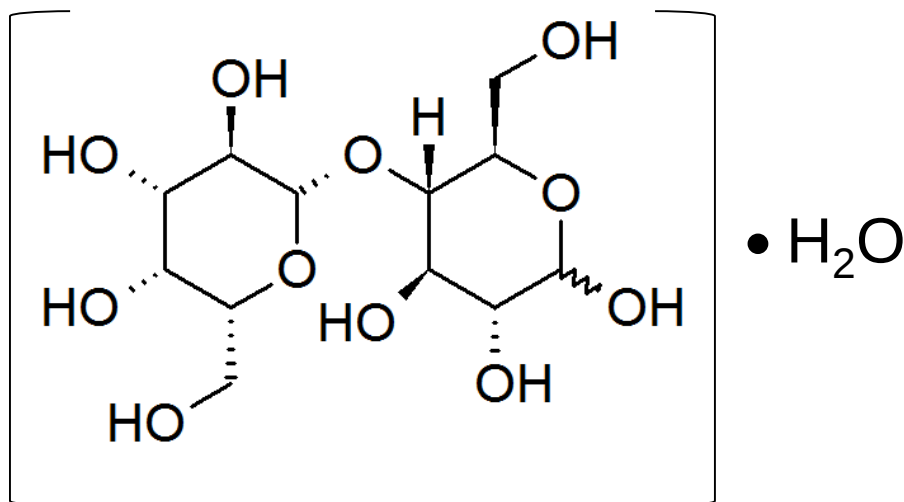
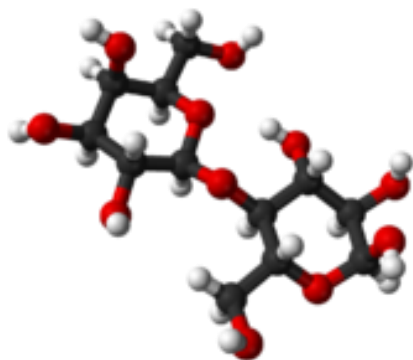
Curvas DTA/DDTA obtida a 10°C/min da amostra de PET.

passagem do estado quebradiço para um estado borrachoso sofrida por uma molécula, quando é submetida a uma programação de temperatura de resfriamento para o aquecimento)

$T_g$

Temperatura acima da qual o polímero se torna flexível e elastomérico e abaixo da qual se torna rígido ou vítreo.

# Investigação termoanalítica de lactose monohidratada



## *Objetivo:*

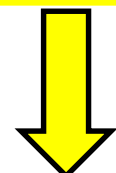
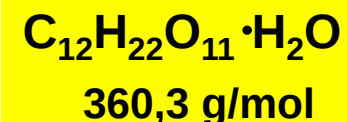
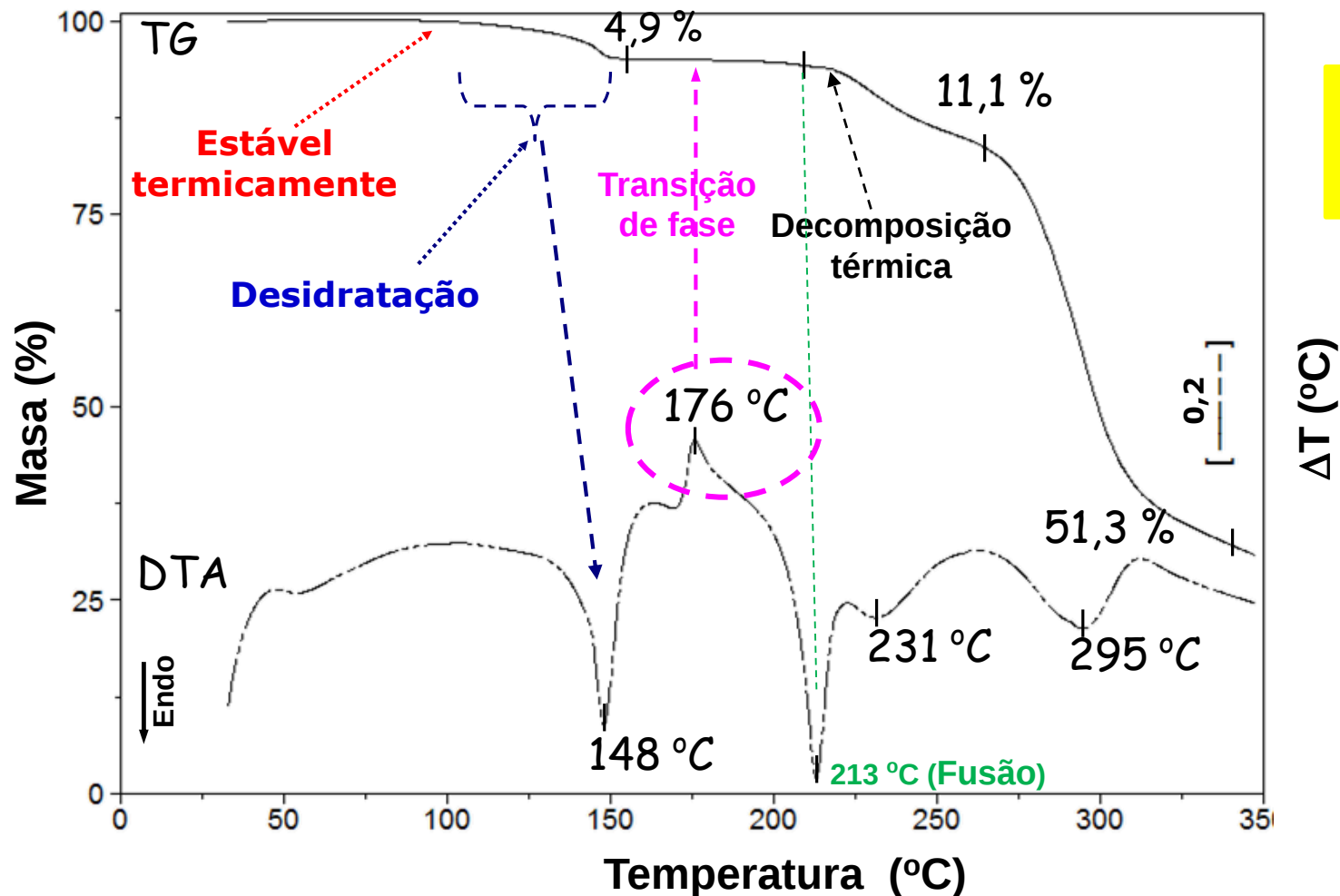
- Avaliação da estabilidade térmica
- Avaliação da decomposição térmica



360,3 g/mol

TG: perda de água e decomposição térmica gradual

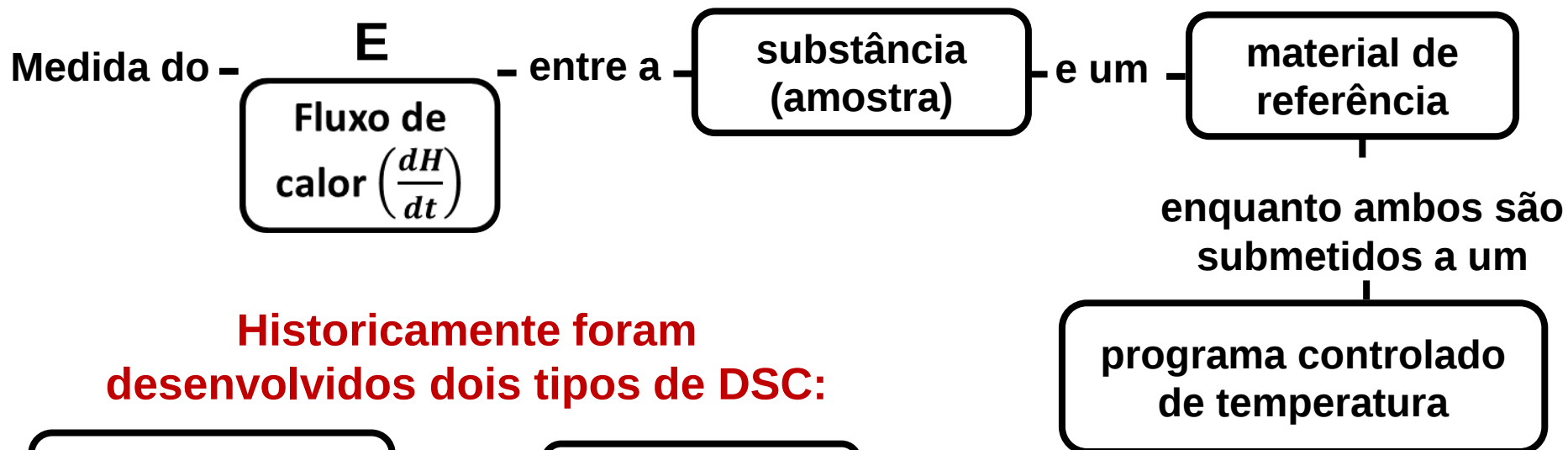
DTA: sólido – transformação sólida antes da fusão ( $\alpha \rightarrow \beta$ )



$H_2O$   
5%

Curvas TG/DTA obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar de uma amostra de lactose monohidratada

# Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



**Historicamente foram desenvolvidos dois tipos de DSC:**

**Compensação de potências**

**Fluxo de calor**



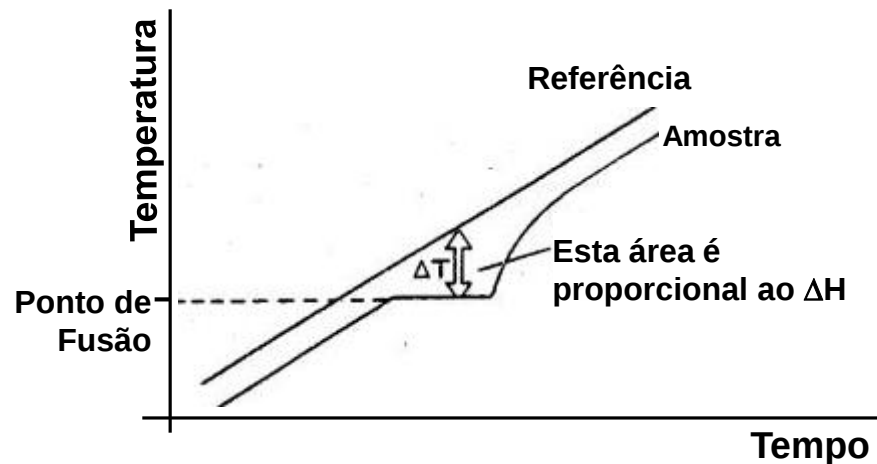
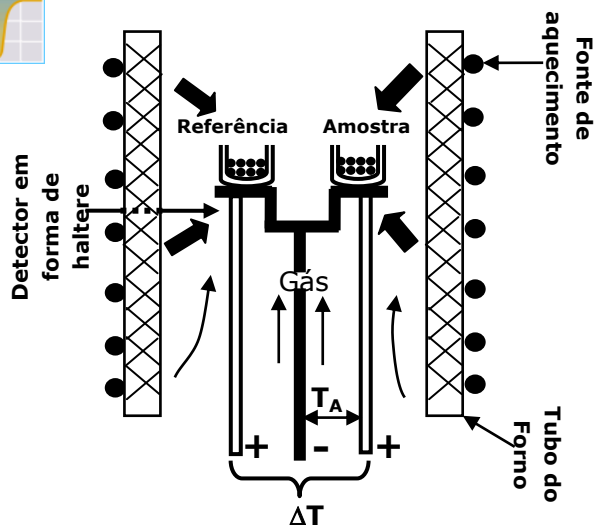
A DSC é uma técnica derivada da DTA, por isso, são consideradas técnicas semelhantes e complementares, pois, permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra “diferencial” enfatiza as medidas que envolvem tanto a própria substância como o material de referência, que deve ser termicamente estável. A definição formal dessas duas técnicas foi aprovada pela IUPAC.

**A DTA nos fornece dados qualitativos de variações de entalpia e permite executar trabalhos em faixas de temperaturas superiores a 1000°C.**

**A DSC, pelo seu próprio refinamento, possibilita acompanhar e obter dados quantitativos, quanto às alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: mudança de estado físico (fusão, ebulição, etc), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição, de oxi-redução, etc), no entanto, a temperatura de operação da célula não excede 725°C.**

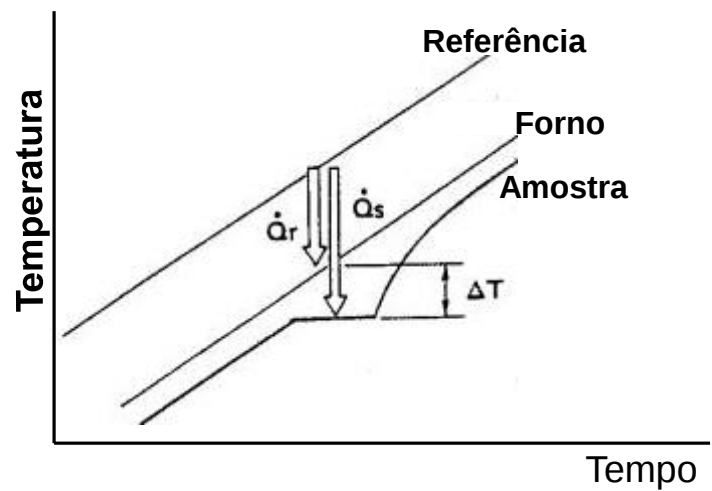
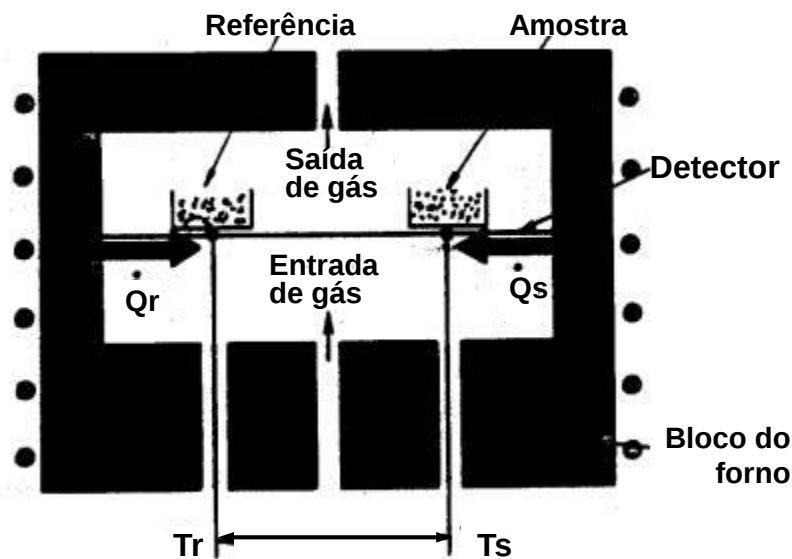
**As Figuras a seguir ilustra esquematicamente uma célula DTA (a) e uma DSC (b).**

## (a) Ilustração de uma célula DTA



**Variação de temperatura durante a fusão**

## (b) Ilustração de uma célula DSC



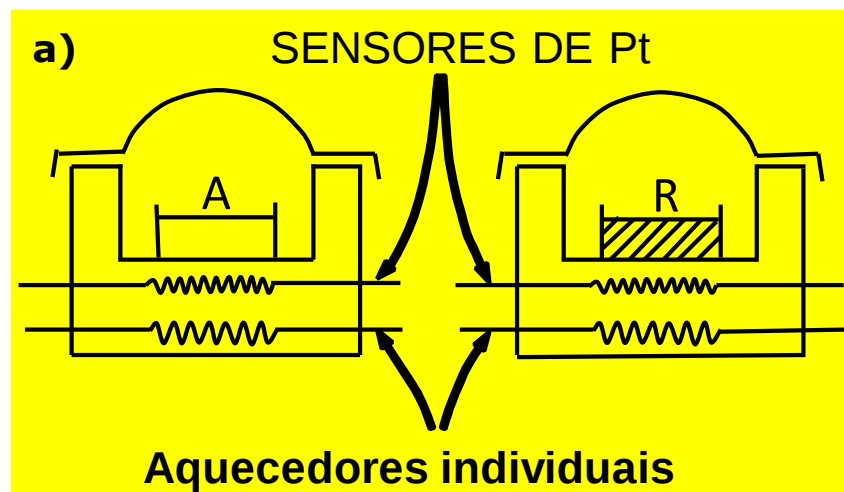
**Variação de temperatura durante a fusão**

**Resumindo, pode-se dizer que, dentro dos limites operacionais de temperatura a célula DSC executa todas as aplicações do DTA, além de fornecer informações quantitativas de um dado material em relação a quantidade de calor envolvida nos processos, caracterizando, com isso, o seu emprego em diversos estudos.**

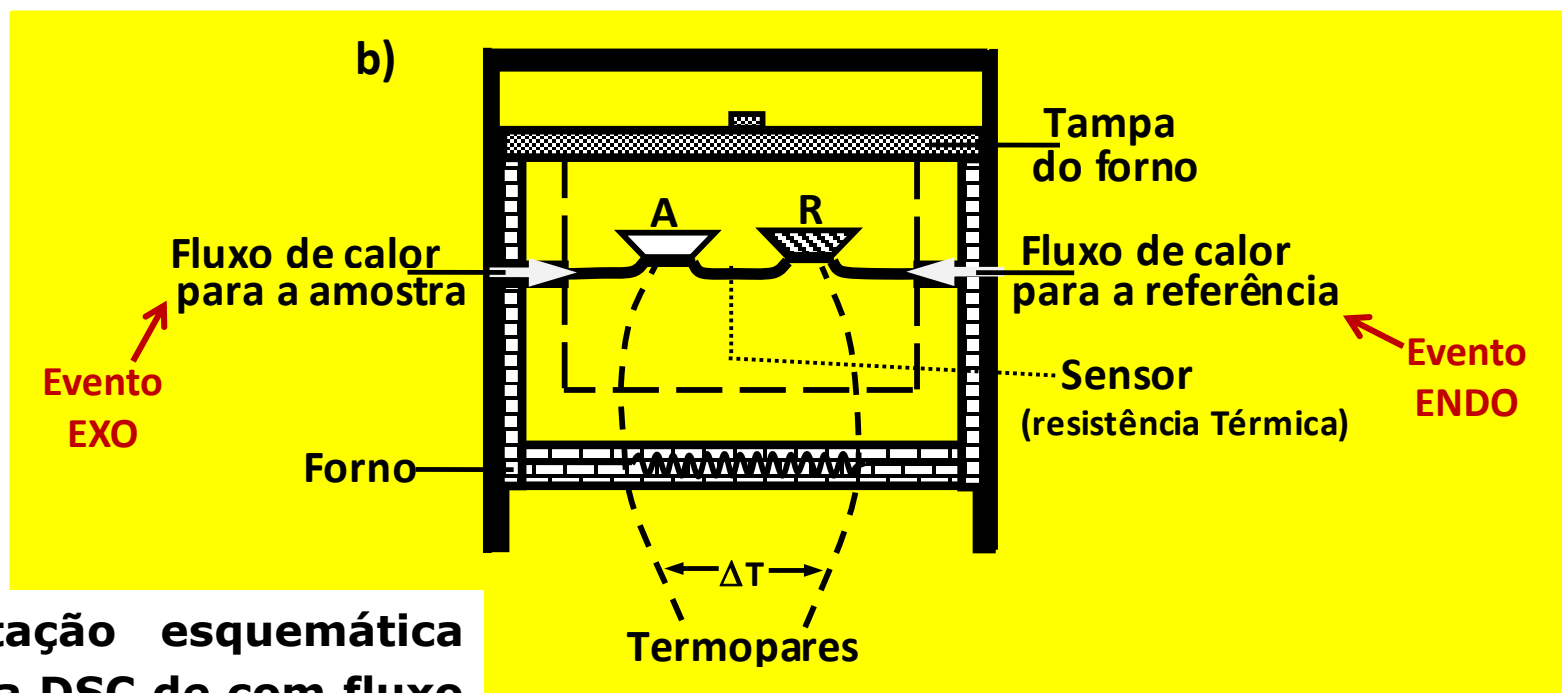
Historicamente, foram criados dois tipos de DSC (Figura 10): Compensação de potência (desenvolvido e patentiado pela Perkin-Elmer Corporation) e b) fluxo de calor (desenvolvido por outras empresas, como por exemplo, a Mettler Toledo, Shimadzu Corporation, Netzsch, TA Instrument, Setaram, Seiko, Linses, Rigaku e outras).

Na **DSC de compensação de potência (Figura a seguir)** a **amostra e a referência são aquecidas em compartimentos separados**, individualmente. Isto torna-se possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas, ao contrário da técnica DTA. Assim, se amostra sofre alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a se anular esta diferença. Isto consiste no “balanço nulo” de temperatura.

**Representação esquemática do sistema DSC de Compensação de potência.**



**Na DSC com fluxo de calor (Figura a seguir), a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas,** localizadas sobre um disco termoeletrico (Sensor de resistência térmica) e aquecidos por uma única fonte de calor. O desempenho do DSC com fluxo de calor é semelhante ao com compensação de potência, porém esta técnica foi desenvolvida a partir do DTA, para contornar a patente registrada pela Perkin Elmer que desenvolveu o DSC com compensação de potência.



**Representação esquemática do sistema DSC de com fluxo de calor.**



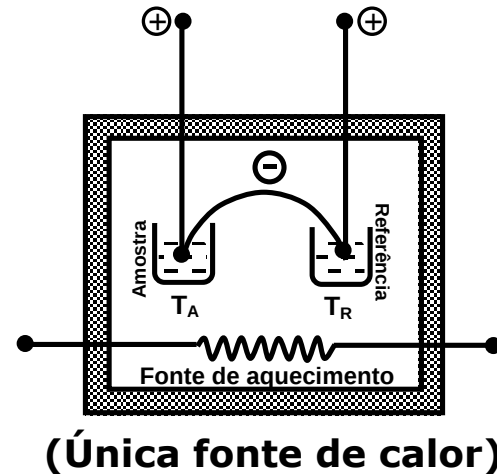
A principal diferença em relação ao DTA consiste na execução de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma resistência térmica bem definida, sendo adequado para esse tipo de medida. Nesse sistema DSC, o calor é transferido através do disco termoeletrico para a amostra e a referência, e o fluxo de calor diferencial ( $\Delta T$ ) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Dessa forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional a diferença de potência das junções dos dois termopares.

O desempenho do DSC com fluxo de calor é semelhante ao de com compensação de potência, porém esta técnica foi desenvolvida a partir do DTA, para contornar a patente do DSC com compensação de potência.

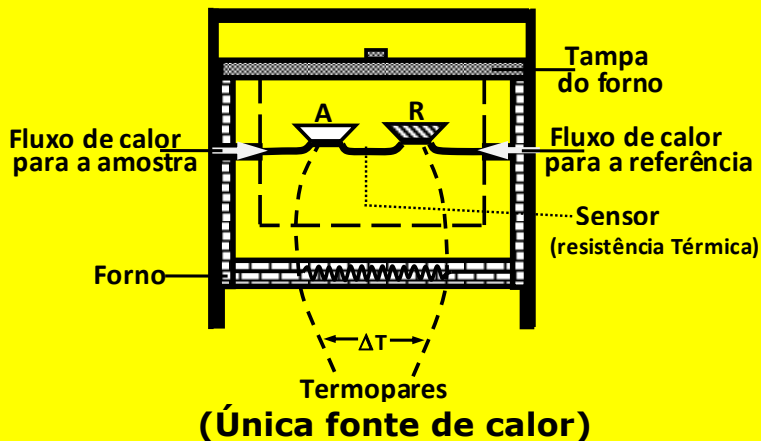
A Figura seguinte ilustra a representação esquemática dos três principais sistemas que foram desenvolvidos.

# COMPARAÇÃO ENTRE OS TRÊS PRINCIPAIS SISTEMAS DE ANÁLISE TÉRMICA

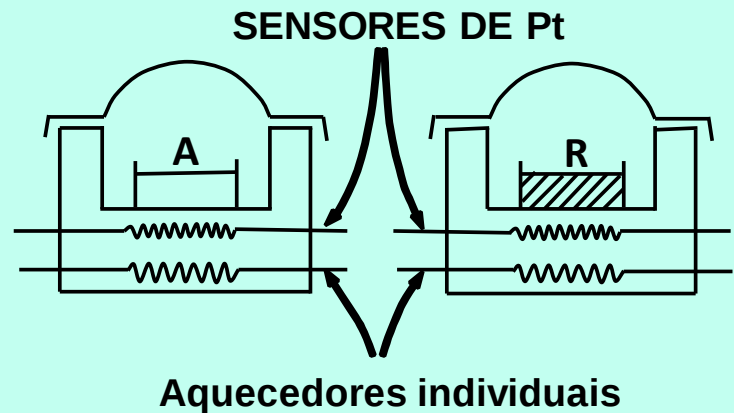
## a) DTA Clássico



## b) DTA Quantitativo ou de Boersma DSC de fluxo de calor



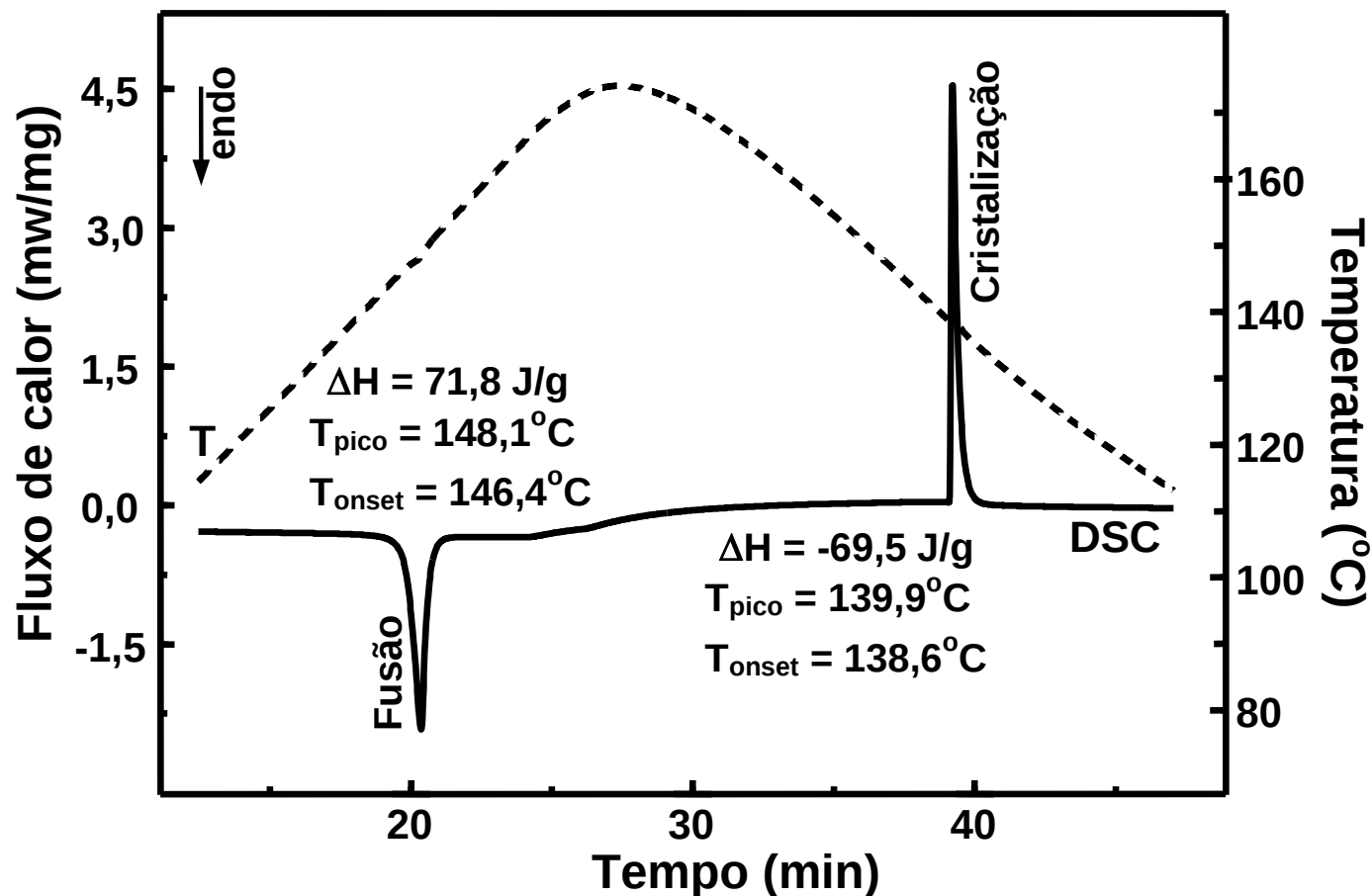
## c) DSC de Compensação de potência



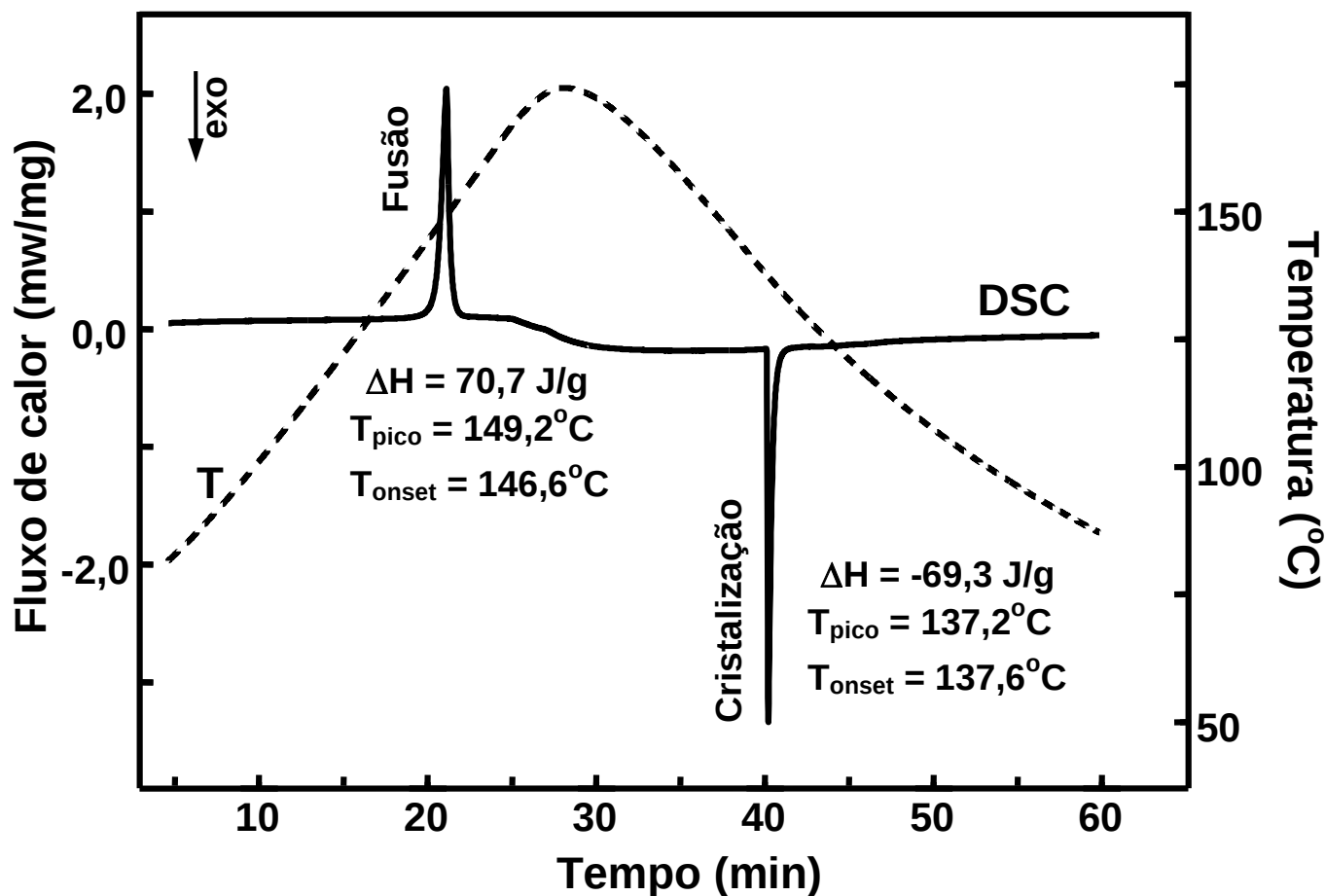
Representação esquemática dos três principais sistemas de análise térmica (diferencial).

**Outra diferença importante entre os sistemas DSC, está na forma de apresentação dos resultados. Ou seja, no DSC com compensação de potência adota a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ( $\Delta H > 0$ ) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente. Além disso, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado da diferença da temperatura entre a amostra e a referência; entretanto, no DSC com compensação de potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e referência.**

**As curvas DSC das Figuras seguintes ilustram o comportamento térmico, referente ao aquecimento e ao resfriamento de uma amostra do padrão de colesterol, obtidas numa célula DSC de Fluxo de Calor e de Compensação de potência.**

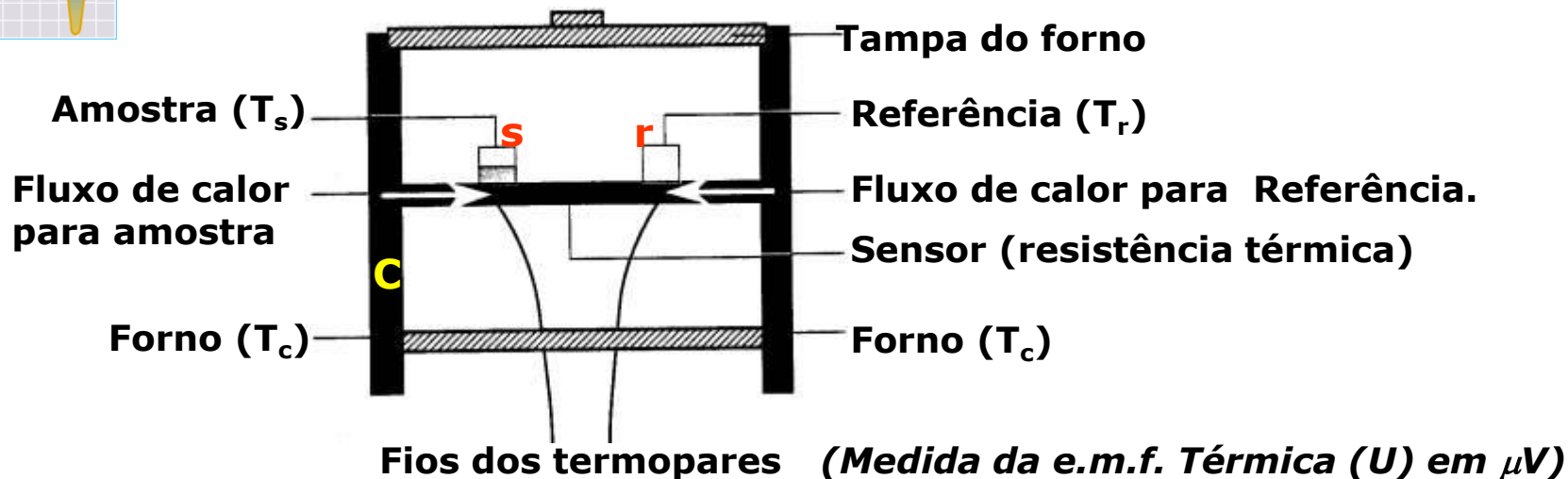


Curva DSC do padrão de colesterol, obtida na **célula DSC de fluxo de calor**, sob atmosfera dinâmica de  $N_2$  e razão de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Curva DSC do padrão de colesterol, obtida na **célula DSC de compensação de potência**, sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  e razão de aquecimento e resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

## DSC: Uma descrição teórica



O fluxo de calor  $Q_s$  para a amostra, expressa em mW, origina a partir da célula do forno c e Referência r. A seguinte equação o representa:

$$Q_s = Q_{cs} + Q_{rs} = K_{cs}(T_c + T_s) + K_{rs}(T_r + T_s)$$

$K_{cs}$  : Coeficiente de transferência de calor entre c e s

$K_{rs}$  : Coeficiente de transferência de calor entre r e s

$T_c$  : Temperatura do forno

$T_s$  : Temperatura da amostra

$T_r$  : Temperatura da referência

DSC de fluxo de calor (Mettler)

## O que é medido na DSC?

A DSC mede a diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e referência (cadinho vazio) enquanto ambos são aquecidos, resfriados ou mantidos isotermicamente.

Diferenças no fluxo de calor ocorrem devido:

- ao aumento da capacidade de calor da amostra com a temperatura
- a transições que ocorrem na amostra



## O que é medido na DSC?

A taxa de fluxo de calor pode ser expressa em uma variedade de unidades que também pode ser normalizada para a massa usada da amostra...

mW      onde       $W = \text{J/sec}$

W/g

mCal/seg

cal/seg/g

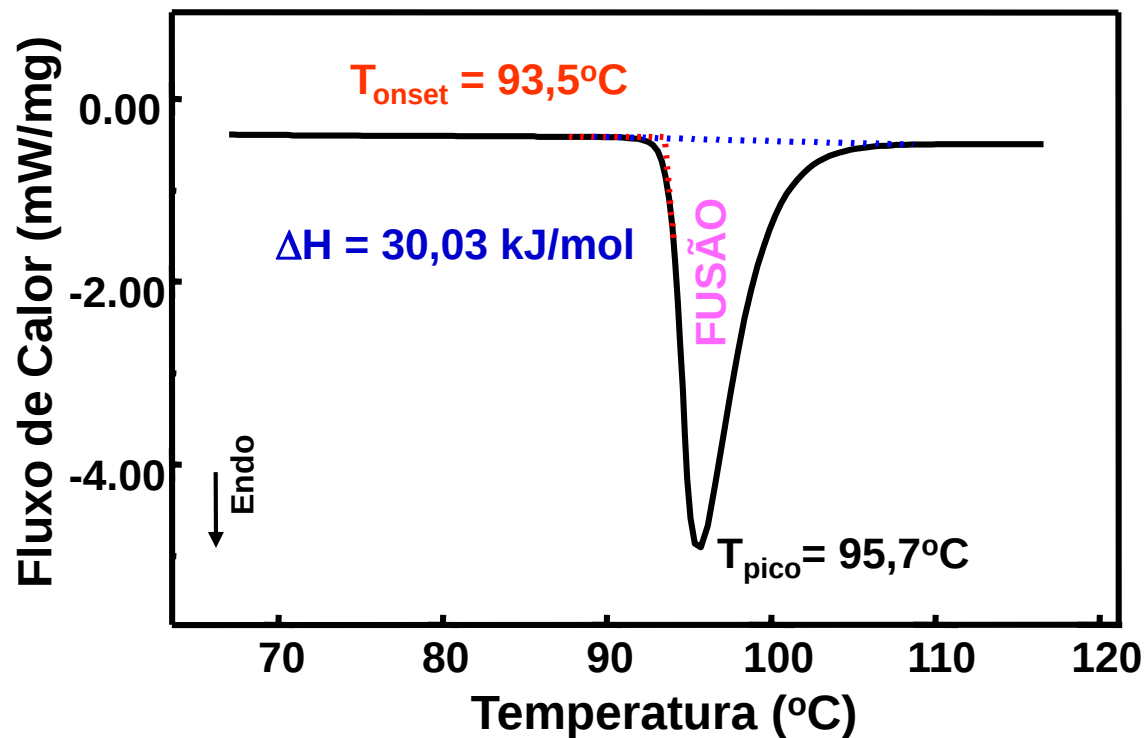
BTU/hr

*Transições exotérmicas resultam em liberação de calor:*

- *cristalização, cura, decomposição, etc.*

*Transições endotérmicas absorvem calor:*

-  *fusão, transição vítrea, evaporação, etc.*



Curva DSC obtida a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  de uma amostra de cetoprofeno ( $m = 2,11 \text{ mg}$ )

## MEDIDAS DE TEMPERATURA

A medida de temperatura é feita por meio de termopares fixados à base do suporte da amostra e do material de referência tanto para equipamentos DTA quanto para o DSC. A escolha da composição do termopar depende da temperatura máxima a ser alcançada.

Um termopar baseia-se na medida da diferença de potencial (ddp) gerada entre dois metais em contato (efeito Volta). O efeito Seebeck ou termoelétrico baseia-se no efeito Volta para explicar que todo circuito formado por fios de dois metais de natureza diferente soldados em dois pontos originará uma força eletromotriz (*fem*) sempre que as duas soldas estejam a temperaturas diferentes. A ddp que representa a *fem* da cadeia depende dos metais considerados e das temperaturas dos pontos de solda.

A *fem* de Seebeck resulta das alterações na densidade de elétrons dos metais. Assim, na junção entre os dois metais ocorre a difusão de elétrons do metal no qual estejam mais fracamente unidos (mais eletropositivo) para o outro metal (eletronegativo). Neste fenômeno, há passagem de corrente elétrica e também liberação ou absorção de energia que se traduz por um escoamento térmico entre as junções e o ambiente, denominado “calor de Peltier”. O calor de Peltier (em joules) que é proporcional à quantidade de eletricidade (em Coulombs) que atravessa a junção. Além disso, o sentido da transferência de calor muda ao se inverter o sentido da corrente elétrica. Os termopares mais utilizados em equipamentos de análise térmica são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características de alguns termopares típicos

| Tipo | Metal 1 (positivo) | Metal 2 (negativo)  | Temperatura máxima (°C) |
|------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| S    | Platina            | Platina+10%Ródio    | 1600                    |
| T    | Cobre              | Constantan*         | 250                     |
| Y, J | Ferro              | Constantan*         | 450                     |
| E    | Cromel**           | Constantan*         | 1000                    |
| K    | Cromel**           | Alumel***           | 1000                    |
| -    | Tungstênio         | Tungstênio+26%Rênio | 2200                    |

**(\*) Liga de Ni (40-45%)-Cu (55-60%);    (\*\*) Liga de Ni (90%) - Cr (10%);  
 (\*\*\*) Liga de Ni (94%) - Al (2%) - Fe (90,5%) - Si (1%)**

# DTA x DSC

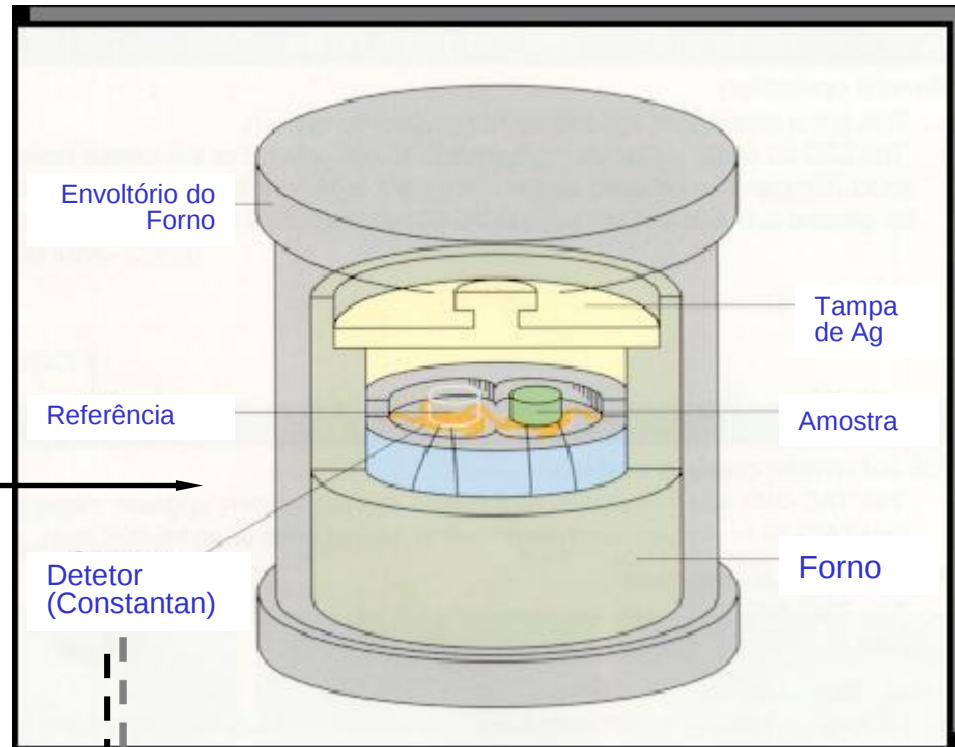
- $\frac{d(\Delta T)}{dt}$

- Dados **qualitativos** de variações de entalpia;
- Temperaturas superiores a 1000°C;
- É possível realizar medidas simultâneas DTA-TG/DTG.

- $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$

- Dados **quantitativos** de variações de entalpia;
- Permite que se atinja no máximo 725°C;

# **ALGUMAS CÉLULAS DSC COMERCIAIS**



**Célula DSC 50 e vista do interior da célula – Shimadzu**

## Sistema DSC 50 - Shimadzu para medidas sob resfriamento

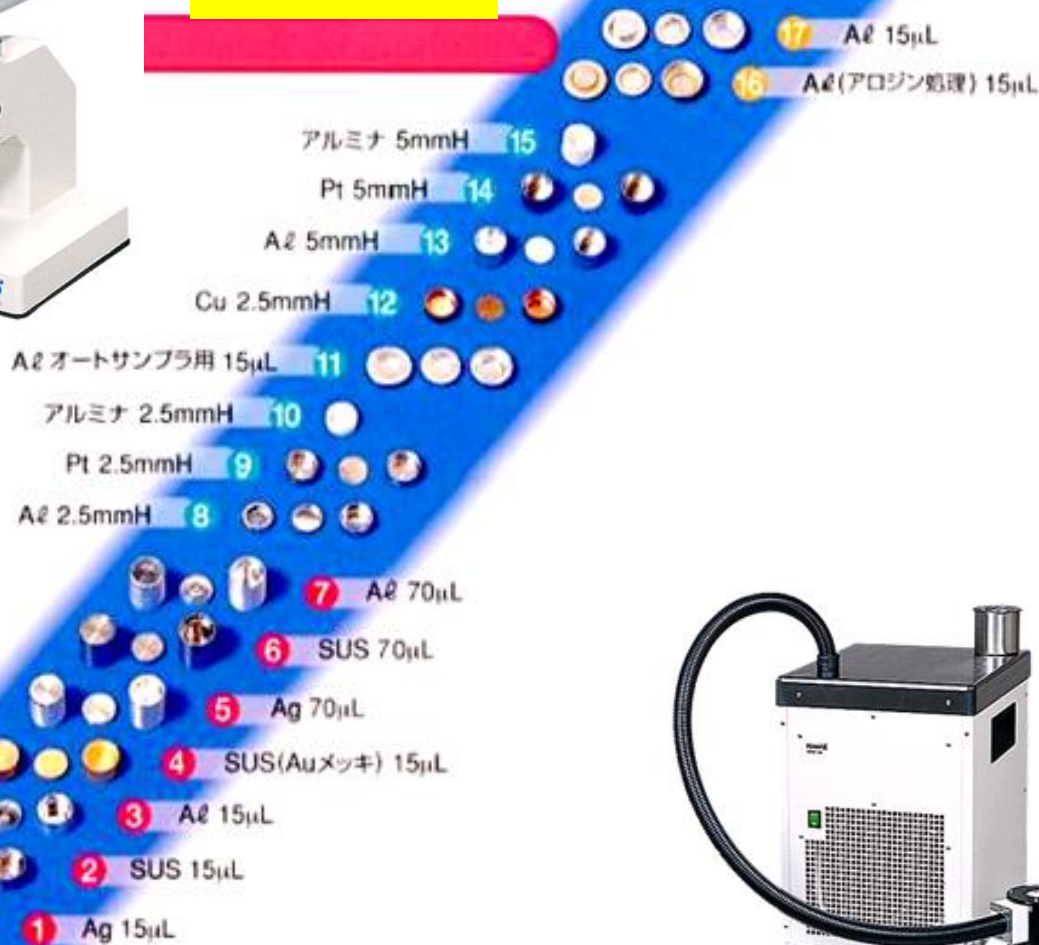


## Sistema DSC 50 com resfriamento

J.R. Matos, 2017

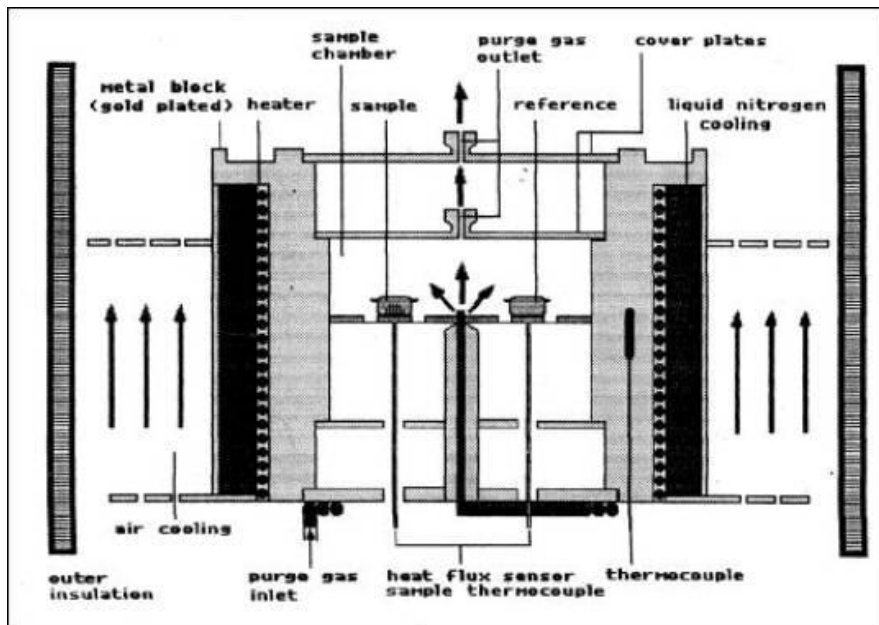
# CÉLULAS DSC COMERCIAIS

**SEIKO**



**Célula DSC 50 – Seiko e tipos de cadinhos.**

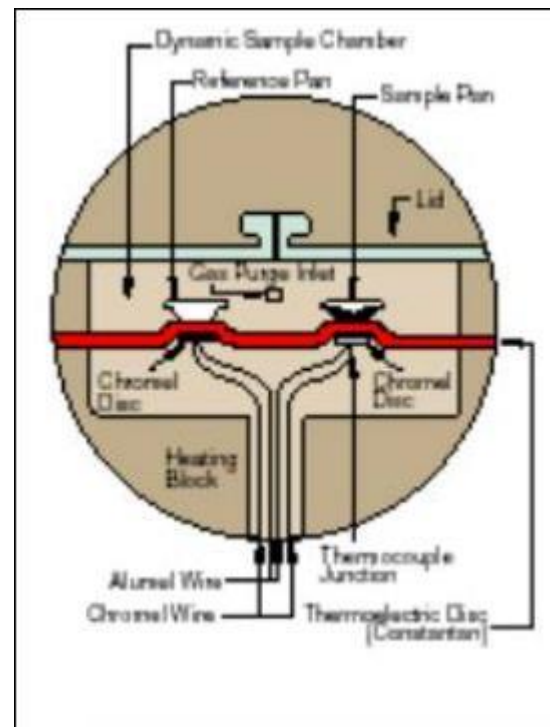
# Netzsch



**Célula DSC 200 e Ilustração do interior da célula – Netzsch**



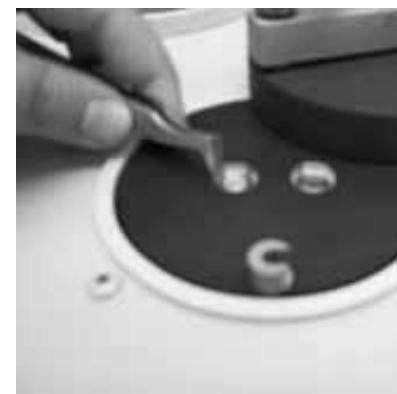
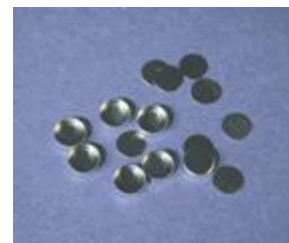
# TA Instrument



**Célula DSC, Ilustração do interior da célula e tipos de cadinhos – TA Instrument**



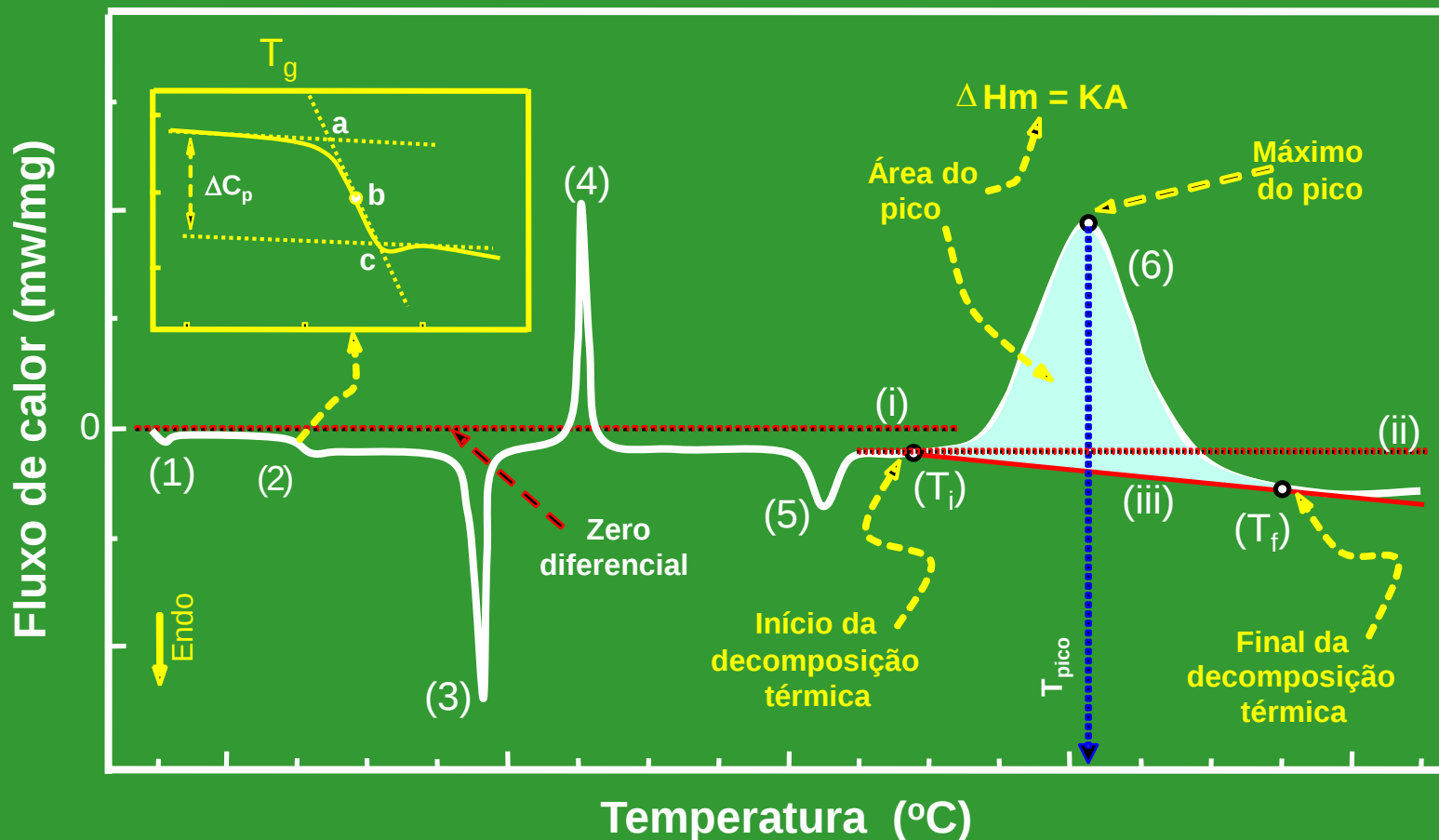
# Perkin Elmer



**Ilustração esquemática célula  
DSC 7 e porta amostra e tampa**

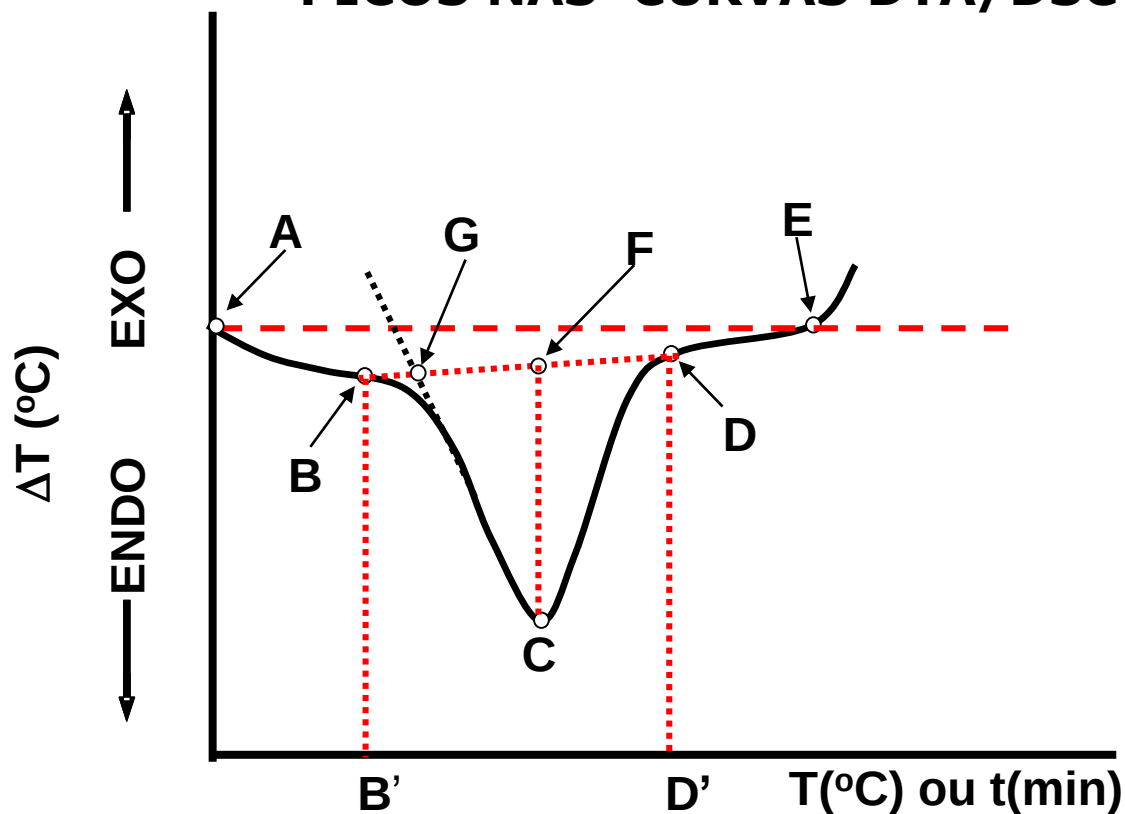
# TERMINOLOGIA PARA AS CURVAS DTA/DSC

## CURVA DSC TÍPICA



Curva DTA/DSC hipotética com a indicação de seis eventos térmicos, ampliação da faixa de temperatura do evento (2) e a terminologia empregada.

## DELIMITAÇÃO DA ÁREA DOS PICOS NAS CURVAS DTA/DSC



**AB, DE = LINHA BASE**

**BCD = PICO**

**B'D' = LARGURA DO PICO**

**CF = ALTURA DO PICO**

**BCDB = ÁREA DO PICO**

**G = INÍCIO EXTRAPOLADO DO PICO (ONSET)**

**Curva DTA/DSC genérica.**



## **FATORES QUE AFETAM AS CURVAS DTA/DSC**

A DTA e DSC, são técnicas de temperatura dinâmica e um grande número de fatores podem afetar os resultados experimentais. Esses fatores, são similares aqueles discutidos em TG/DTG e mais numerosos em DTA/DSC e podem ter um efeito mais pronunciado. Se a curva DTA/DSC é usada para propósitos qualitativos, a forma, posição e número de picos endo exotérmicos é importante.

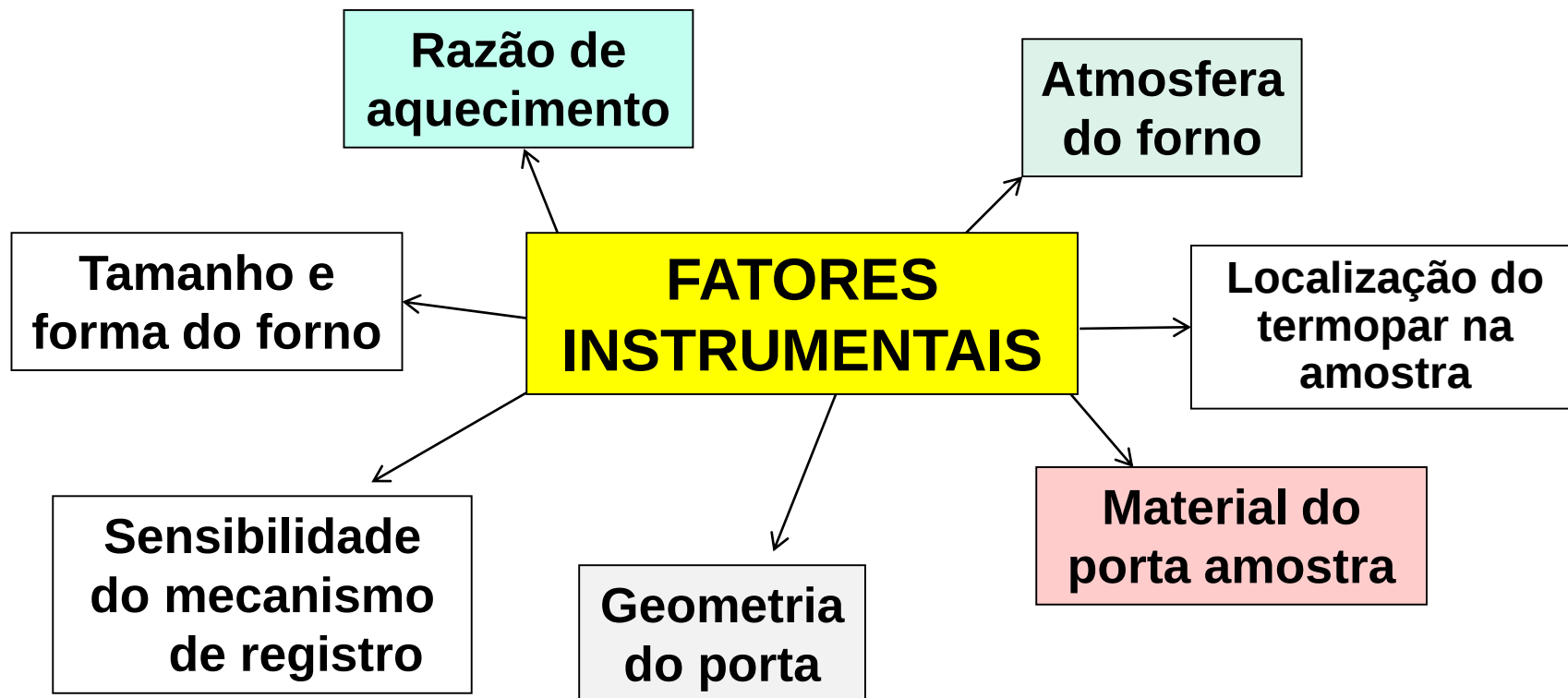
**As curvas DTA/DSC é dependente  
de duas categorias de variáveis:**

**FATORES  
INSTRUMENTAIS**

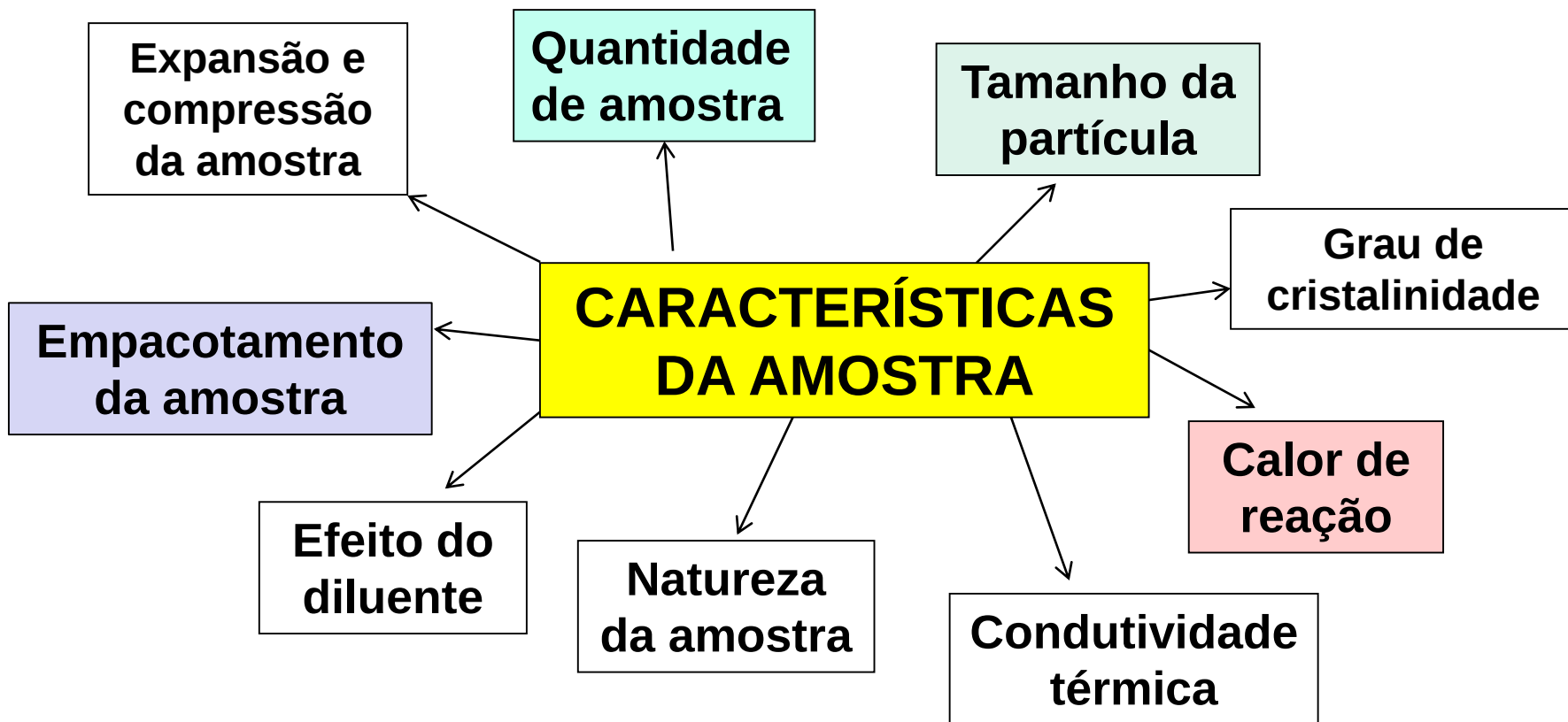
**CARACTERÍSTICAS  
DA AMOSTRA**

***OBS.: Os efeitos são mais pronunciados do que na TG/DTG***

## FATORES QUE AFETAM AS CURVAS DTA/DSC

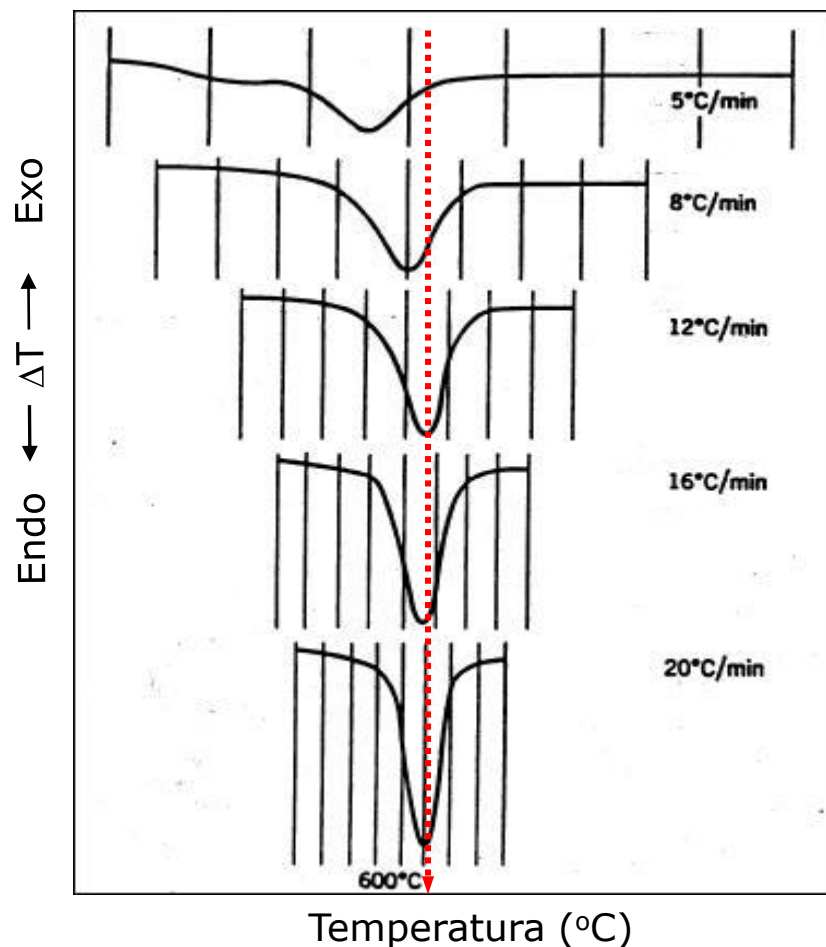


## FATORES QUE AFETAM AS CURVAS DTA/DSC

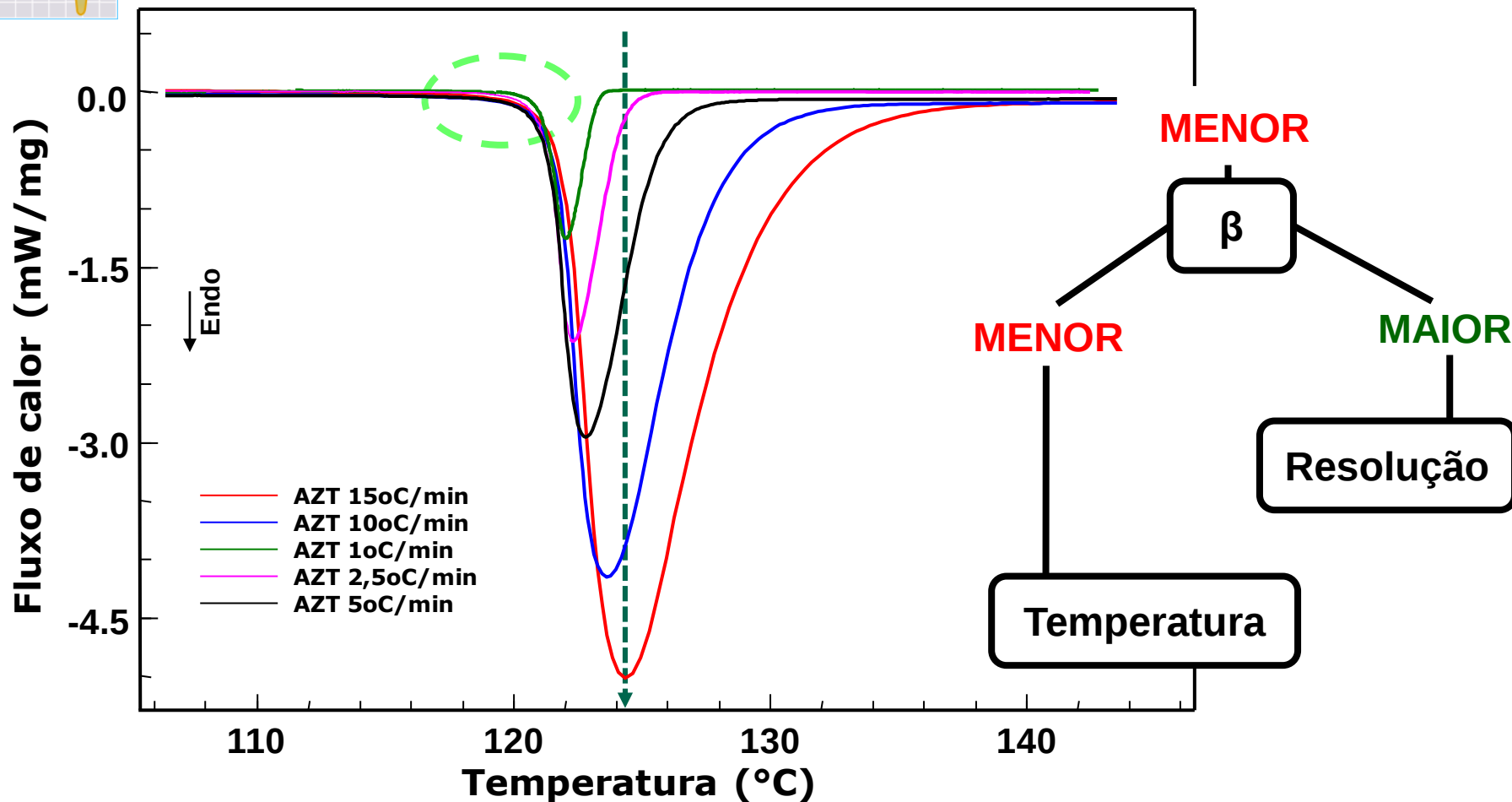


# FATORES INSTRUMENTAIS

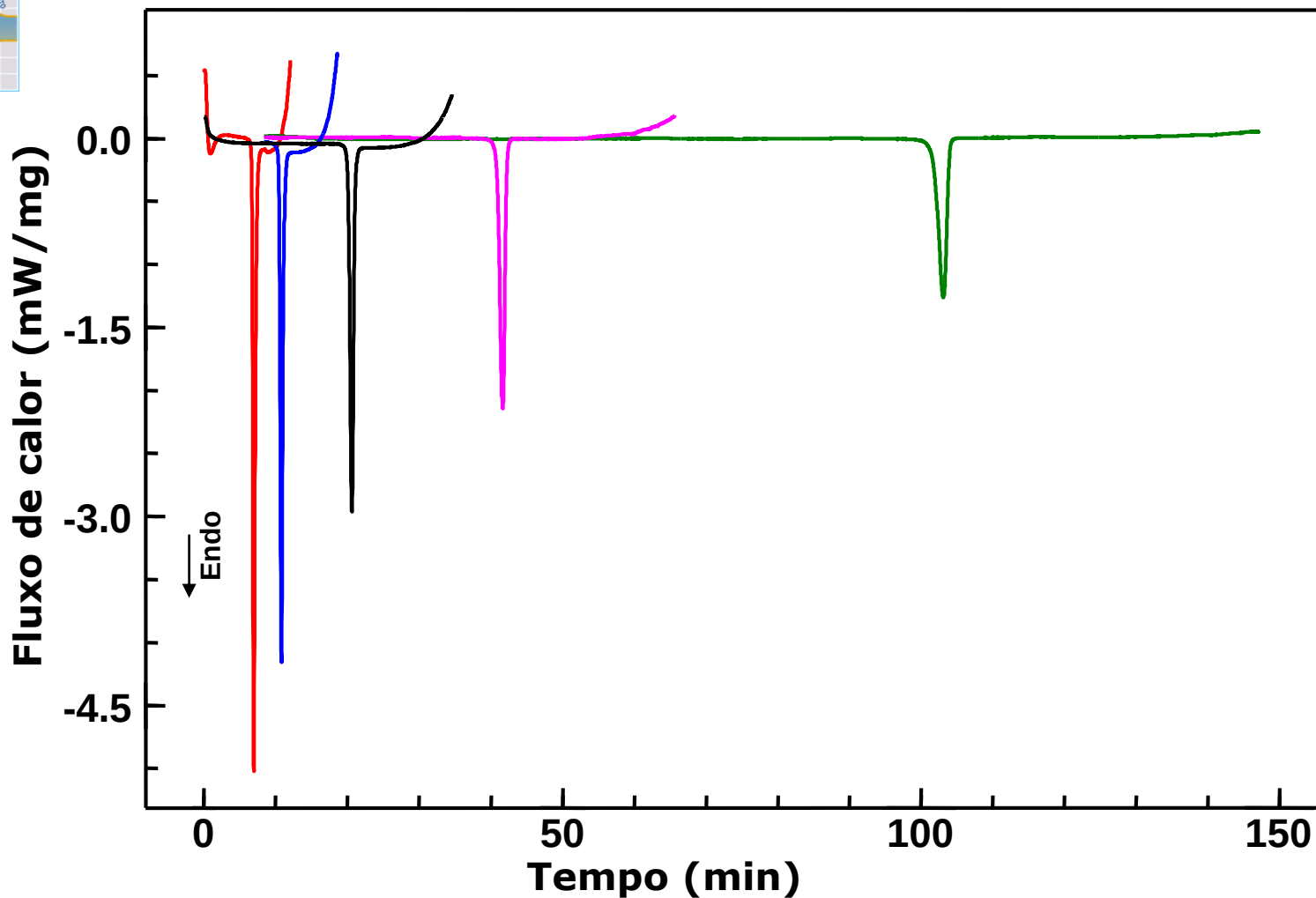
## a) Razão de aquecimento



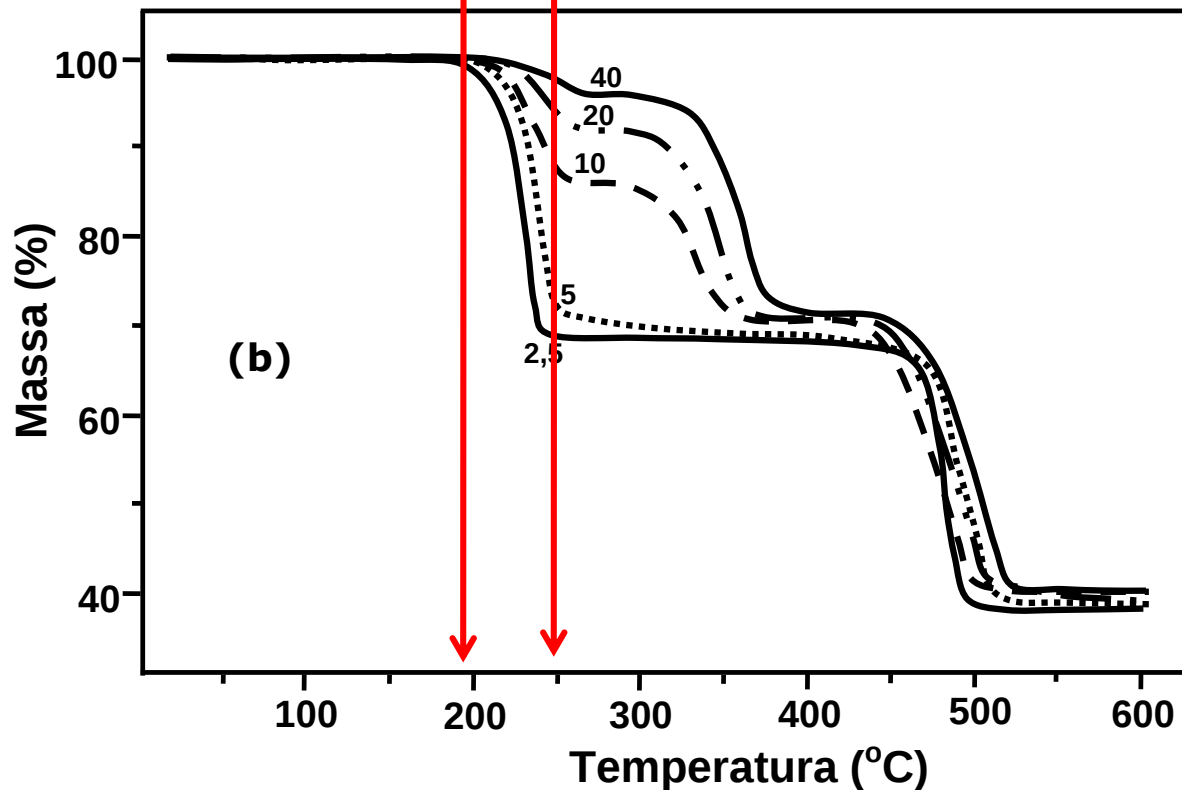
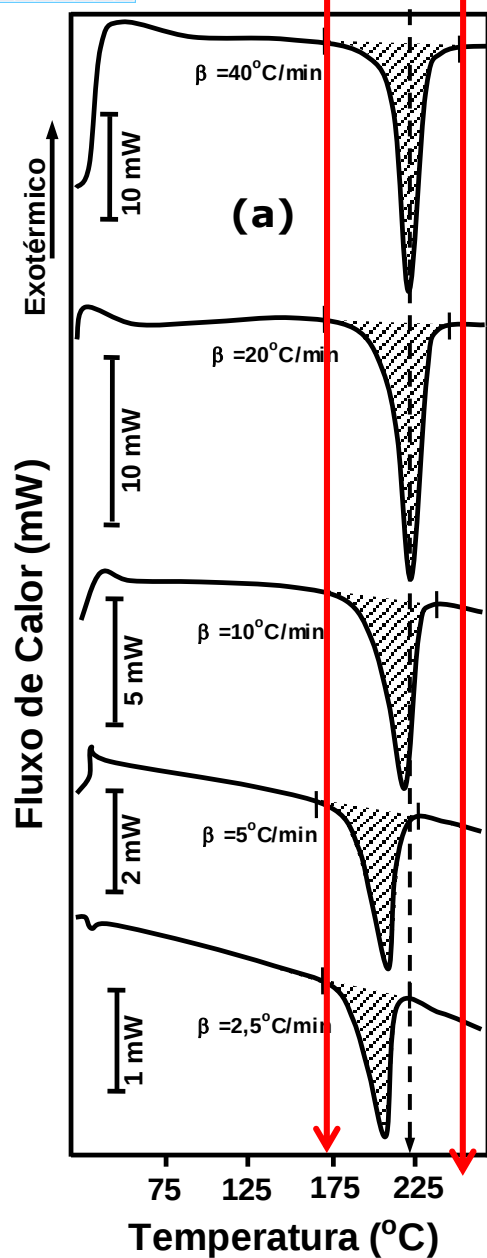
**Variação da temperatura do pico com a  $\beta$  (Curvas DTA de caolinita).**



**Curvas DSC do AZT (Substância química de referência) obtidas nas  $\beta$  de 1, 2, 5, 10 e 15°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>).**



**Curvas DSC do AZT (Substância química de referência) obtidas nas  $\beta$  de 1, 2, 5, 10 e 15°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>).**



**Curvas DSC (a) e TG (b) obtidas sob atmosfera de ar e  $\beta = 2,5; 5; 10; 20$  e  $40^\circ\text{C/min}$  da amostra de  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$**

MIYANO, M. H. ; MOURA, M. F. V. ; SIQUEIRA, L. ; LUIZ, J. M. ;  
MATOS, J. R. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 113-115, 2000.

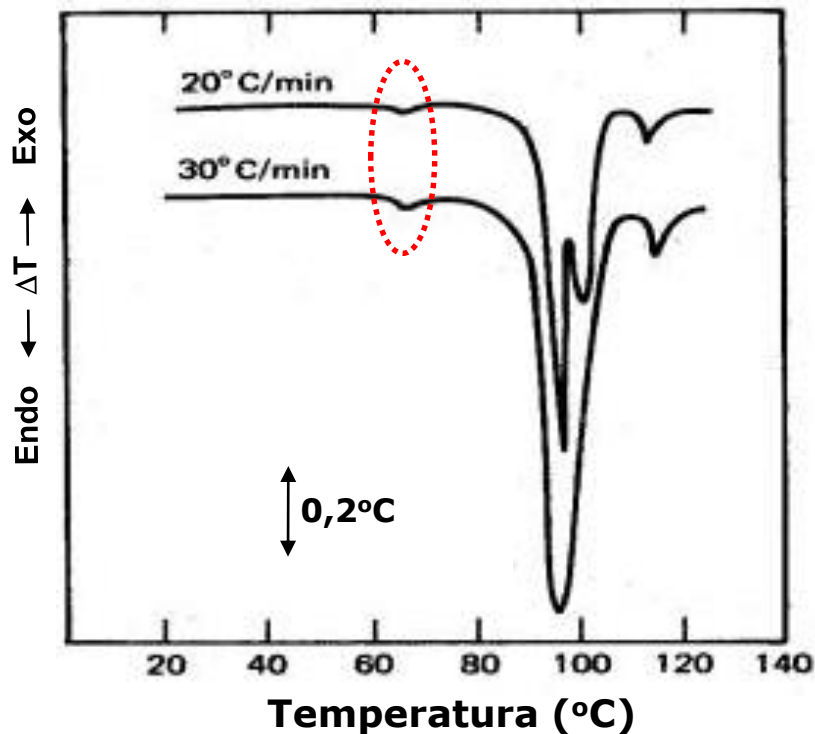
**Tabela 2.** Valores de variação de massa ( $\Delta m$ ) no intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) correspondente a libertação do aminóxido aromático no composto  $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$  em diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

| $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | $\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta m$ (%) |
|-------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 2,5                                       | 130-340                           | 33,25          |
| 5                                         | 140-370                           | 32,53          |
| 10                                        | 150-400                           | 30,60          |
| 20                                        | 160-400                           | 30,53          |
| 40                                        | 170-415                           | 30,02          |

**Tabela 3.** Valores de temperatura do pico endotérmico de fusão com decomposição térmica e valores de  $\Delta H$  obtidos a partir das curvas DSC em diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ).

| $\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | $T_{\text{pico}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|
| 2,5                                       | 207,8                                    | 232,4               |
| 5                                         | 216,7                                    | 230,8               |
| 10                                        | 225,1                                    | 227,1               |
| 20                                        | 226,9                                    | 178,5               |
| 40                                        | 225,6                                    | 132,0               |

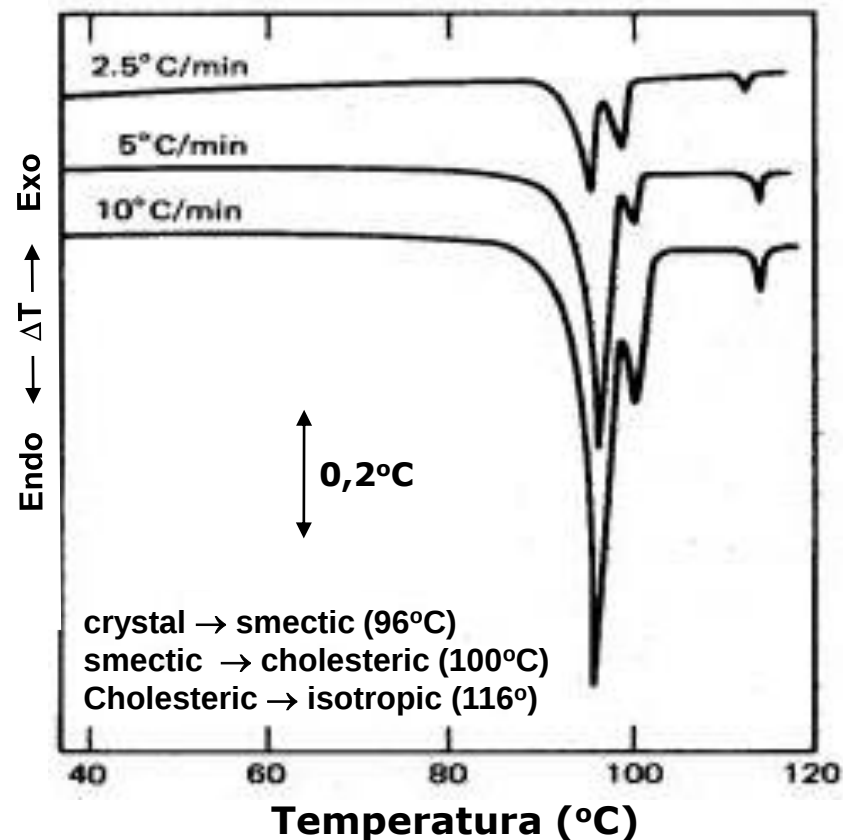
## Efeito da $\beta$ sobre a resolução do pico



**Curvas DTA de propionato de colesterol.**

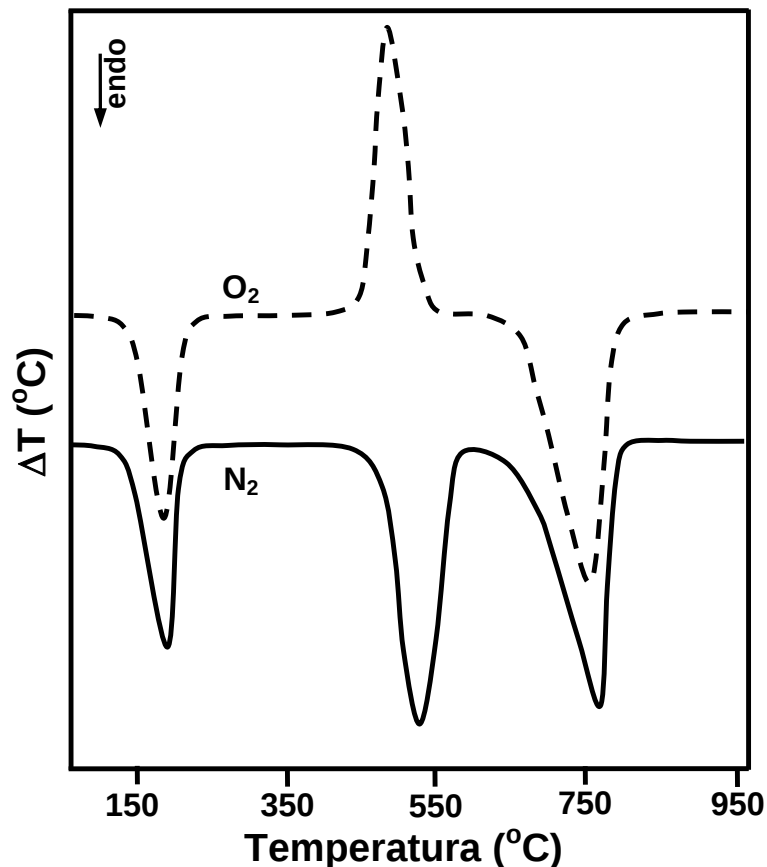
Wendlandt, W. WN. *Thermal Analysis*

## Efeito da $\beta$ sobre a amplitude do pico

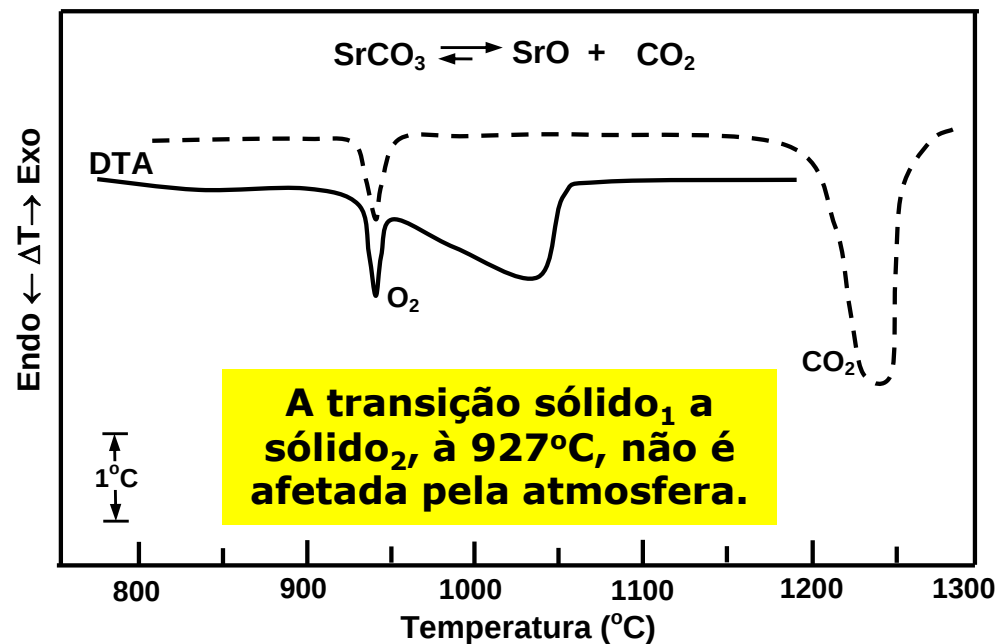


**Curvas DTA de propionato de colesterol.**

## b) Atmosfera do forno

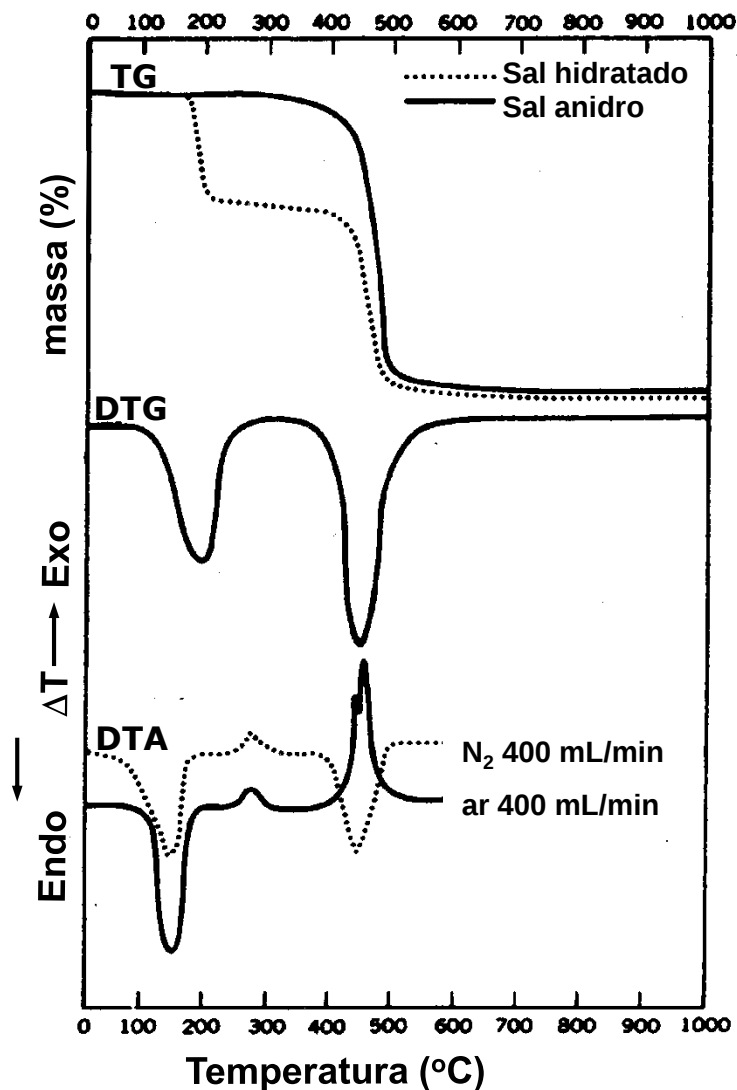


Curvas DTA obtidas sob atmosfera dinâmica de  $\text{O}_2$  e de  $\text{N}_2$  e  $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  uma amostra de padrão de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Efeito da atmosfera na decomposição térmica do  $\text{SrCO}_3$ .**

# Efeito da atmosfera sobre as curvas DTA



Curvas TG/DTG e DTA do  $\text{Mg}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

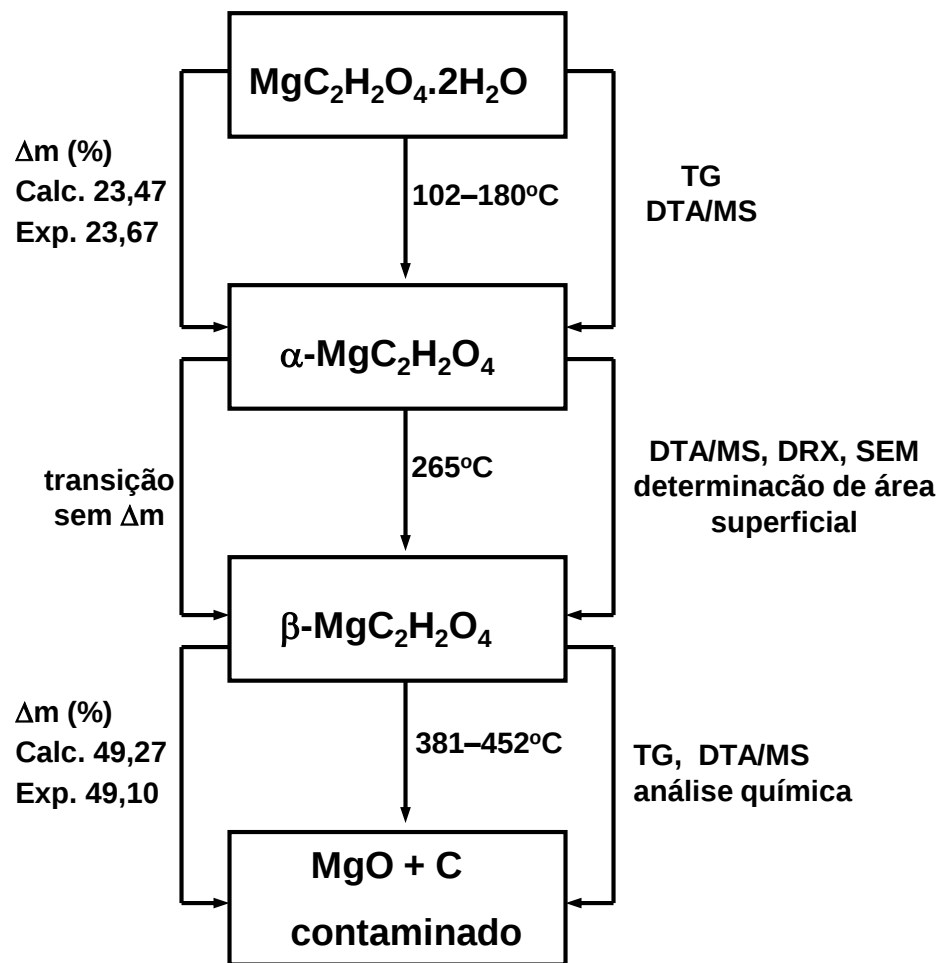


Diagrama Esquemático da decomposição térmica do  $\text{Mg}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## c) PORTA AMOSTRA (Cadinho)

### (a) Aberto



- ✓ Contato direto com a atmosfera do forno – maior reatividade;
- x Os voláteis gerados na degradação térmica podem ser prejudiciais ao sistema.

### (b) Parcialmente fechado

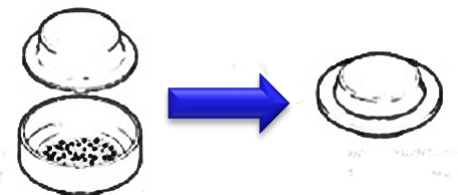
- ✓ Permite contato parcial entre atmosfera e a amostra e parcialmente protege o sistema dos voláteis gerados;
- ✓ Fácil de preparar – não exige o uso de acessórios;
- x Só pode ser utilizado se o material do cadinho é maleável.



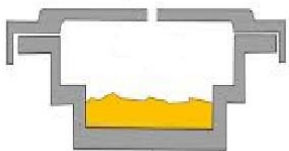
## c) PORTA AMOSTRA (Cadinho)

### (c) Hermeticamente lacrado

- ✓ Impede o contato entre atmosfera e a amostra e protege completamente o sistema dos voláteis gerados;
- x Requer prensa;
- x A pressão exercida pelos gases gerados pela degradação da amostra pode causar alterações na linha base.

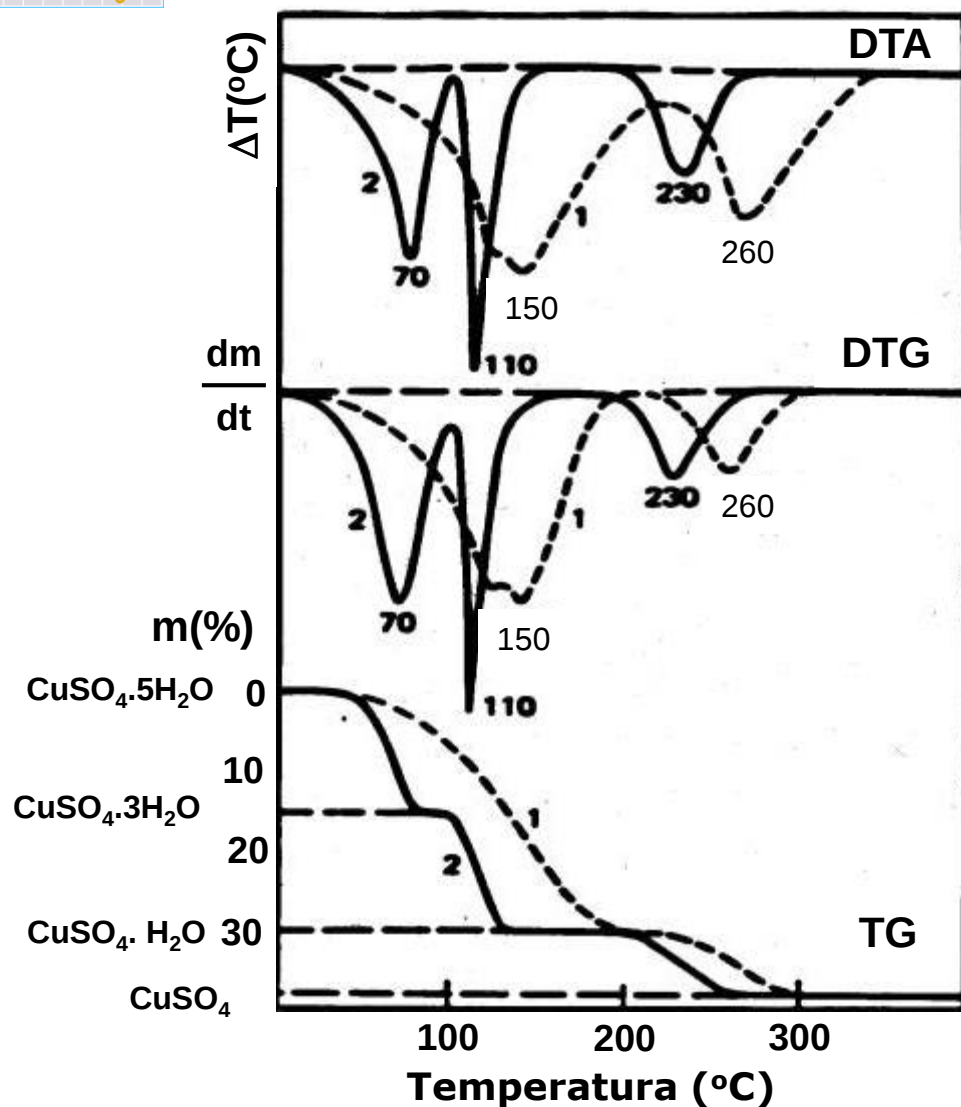


### (d) Com furo



- ✓ Permite contato parcial entre atmosfera e a amostra e protege o sistema dos voláteis gerados;
- x Requer acessório;
- x Podem haver problemas de reprodutibilidade.

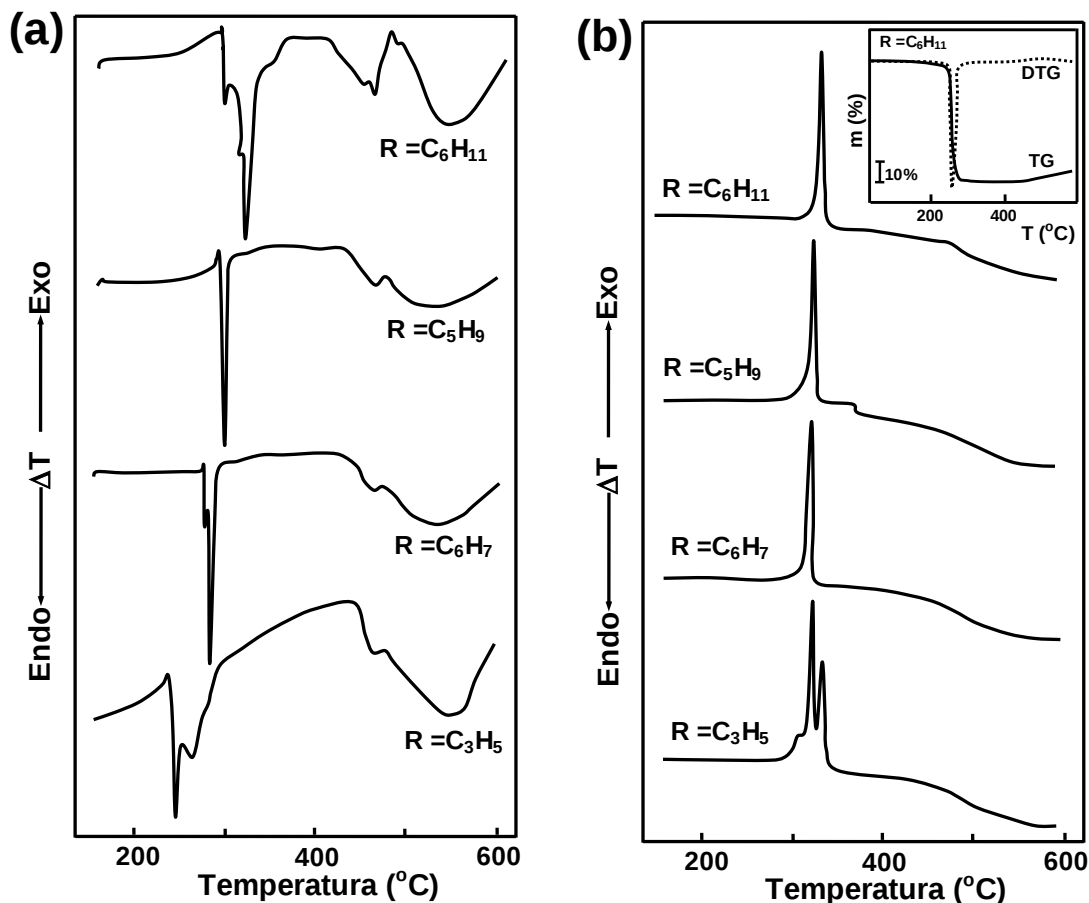
## c) Efeito do porta amostra



**Efeito do tipo de porta amostra sobre as curvas TG/DTG e DTA do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obtidas a 10°C/min e empregando:**

**---- cadinho simples    — multiprato**

## Efeito do porta amostra

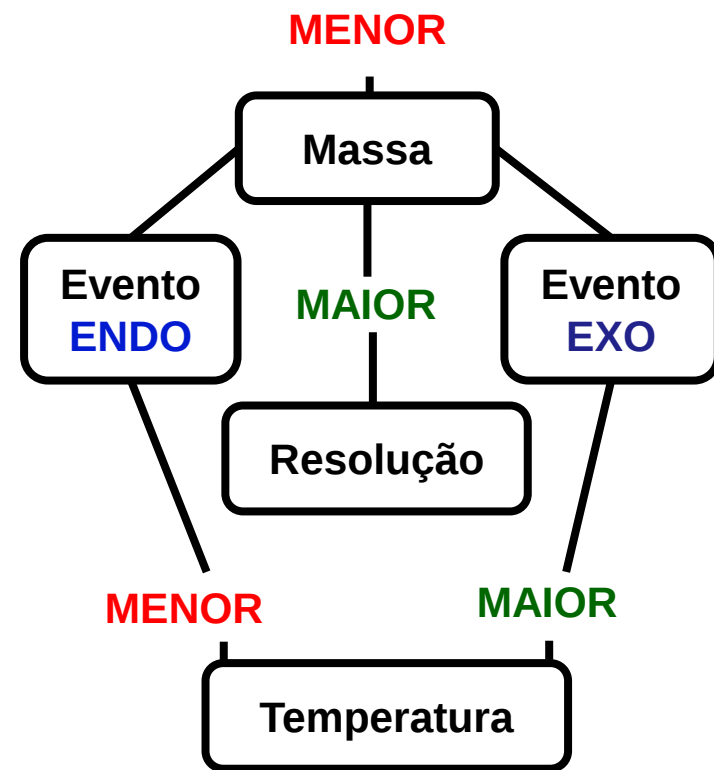
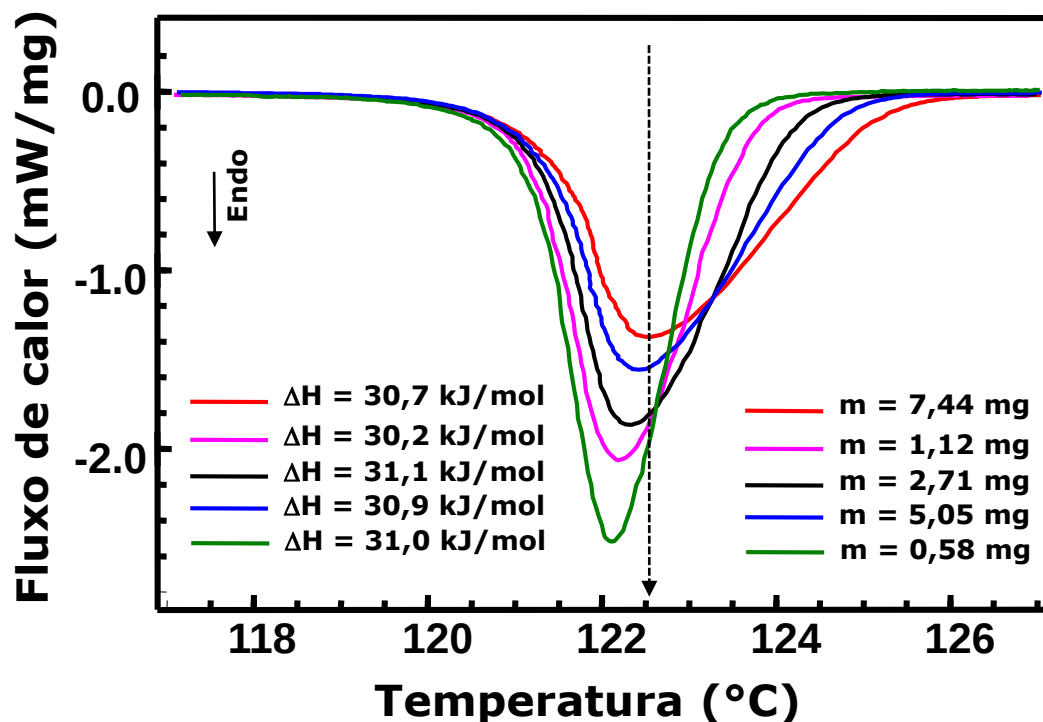


Curvas DSC dos ciclocarboxilatos de Rh  $[Rh_2(O_2CR)_4]$  obtidas com  $\beta = 5^\circ C/min$  e sob atmosfera dinâmica de  $N_2$  empregando cadinhos: (a) Fechados; (b) Abertos [inseridas as curvas curvas TG/DTG da amostra  $Rh_2(O_2CC_6H_{11})_4$ , como representativas] .

SOUZA, A. R. ; NAJJAR, R. ; MATOS, J. R. .  
*Thermochimica Acta*, v. 343, p. 119-125, 2000

# CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA

## a) Massa da amostra

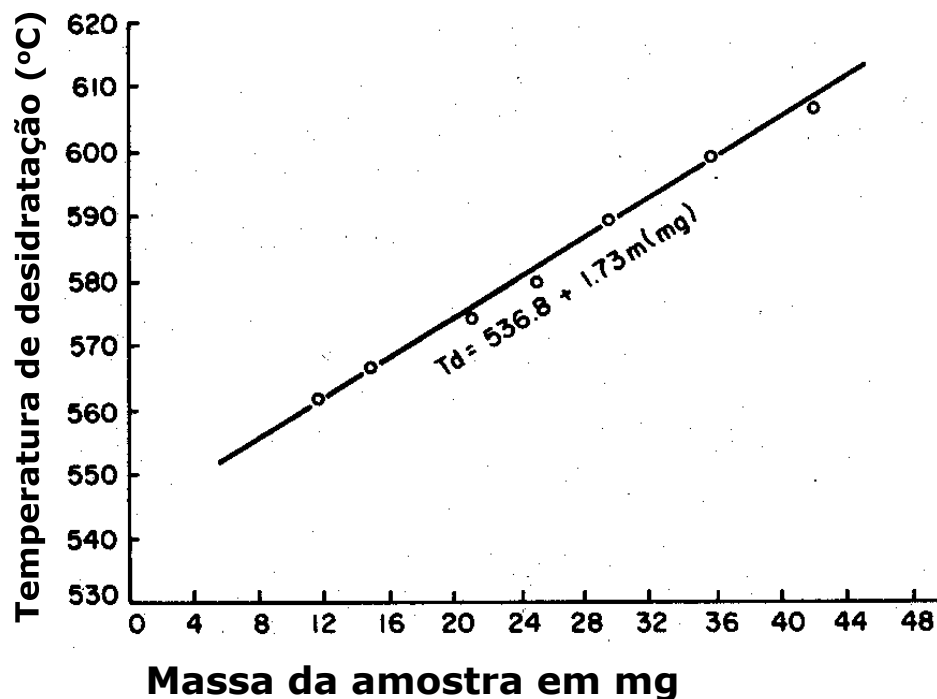


Curvas DSC do AZT (subst. química de referência) obtidas com diferentes massas de amostra, na razão de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ ).

# CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA

## b) Massa da amostra

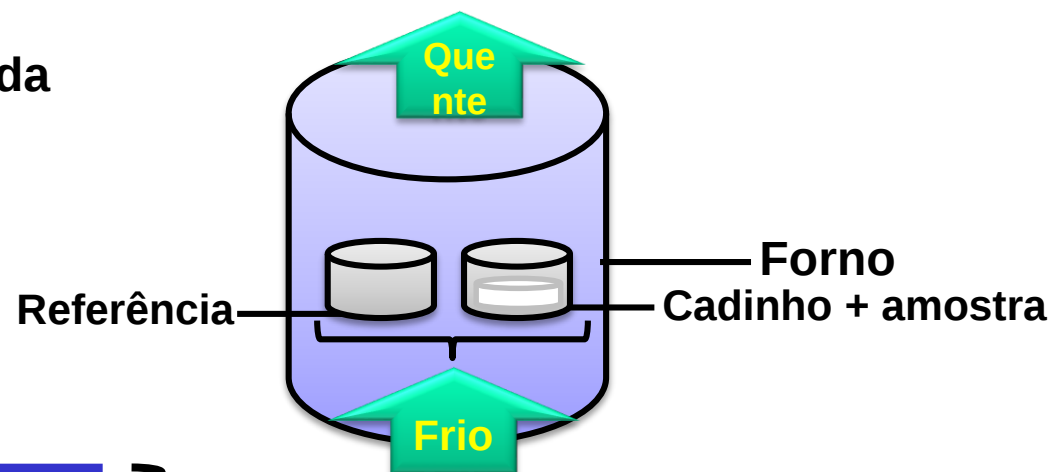
De acordo com as várias teorias sobre DTA/DSC, a área sob o pico é proporcional ao calor de reação ou transição, assim como, da massa da amostra.



**Variação da temperatura de pico em função da massa de amostra na desidratação de caolinita.**

## c) Condutividade térmica do gás de arraste

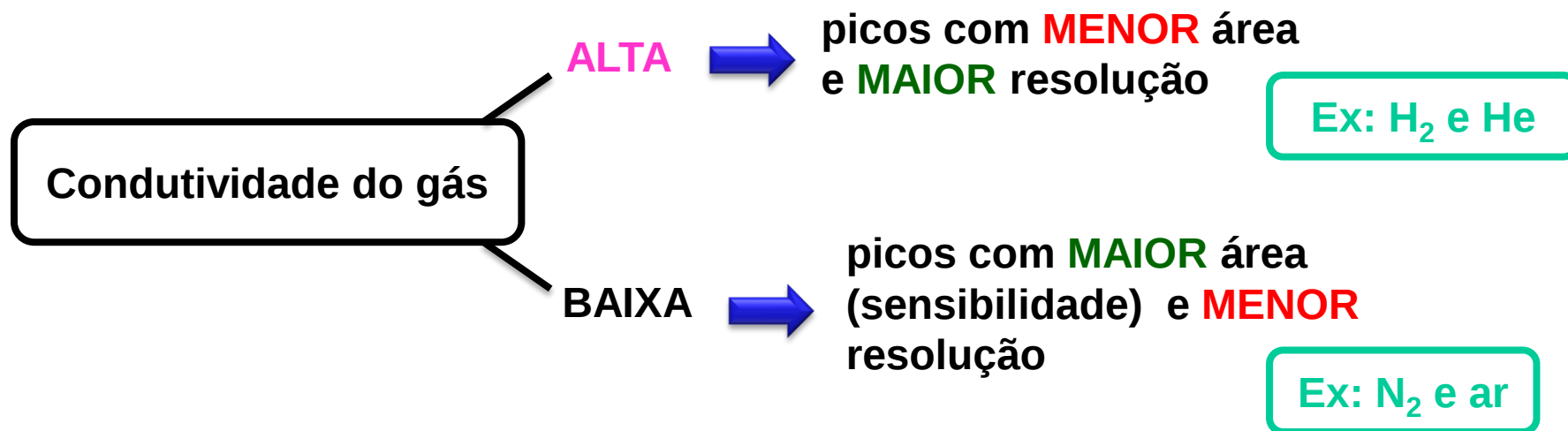
A vazão da atmosfera retira calor da amostra por **CONVECÇÃO**.



| Gás            | Condutividade térmica / W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> . |
|----------------|--------------------------------------------------------------|
| ar             | 0,024                                                        |
| O <sub>2</sub> | 0,027                                                        |
| N <sub>2</sub> | 0,024                                                        |
| He             | 0,152                                                        |

Para medir  $\Delta H$  a célula DSC deverá ser calibrada para cada atmosfera!

## C) Condutividade térmica do gás de arraste



## IMPORTANTE COMO PARÂMETROS OPERACIONAIS

### Massa de amostra

**Grande** : Recomendado para a detecção de transições de pequenas intensidade e amostras heterogêneas. Os picos são largos; baixa resolução e precisão de temperatura. Requer baixas  $\beta$ .

**Pequena**: Boa resolução do pico. Os picos são agudos. Permite a utilização de altas  $\beta$ .

### Razão de Aquecimento ( $\beta$ )

**Alta**

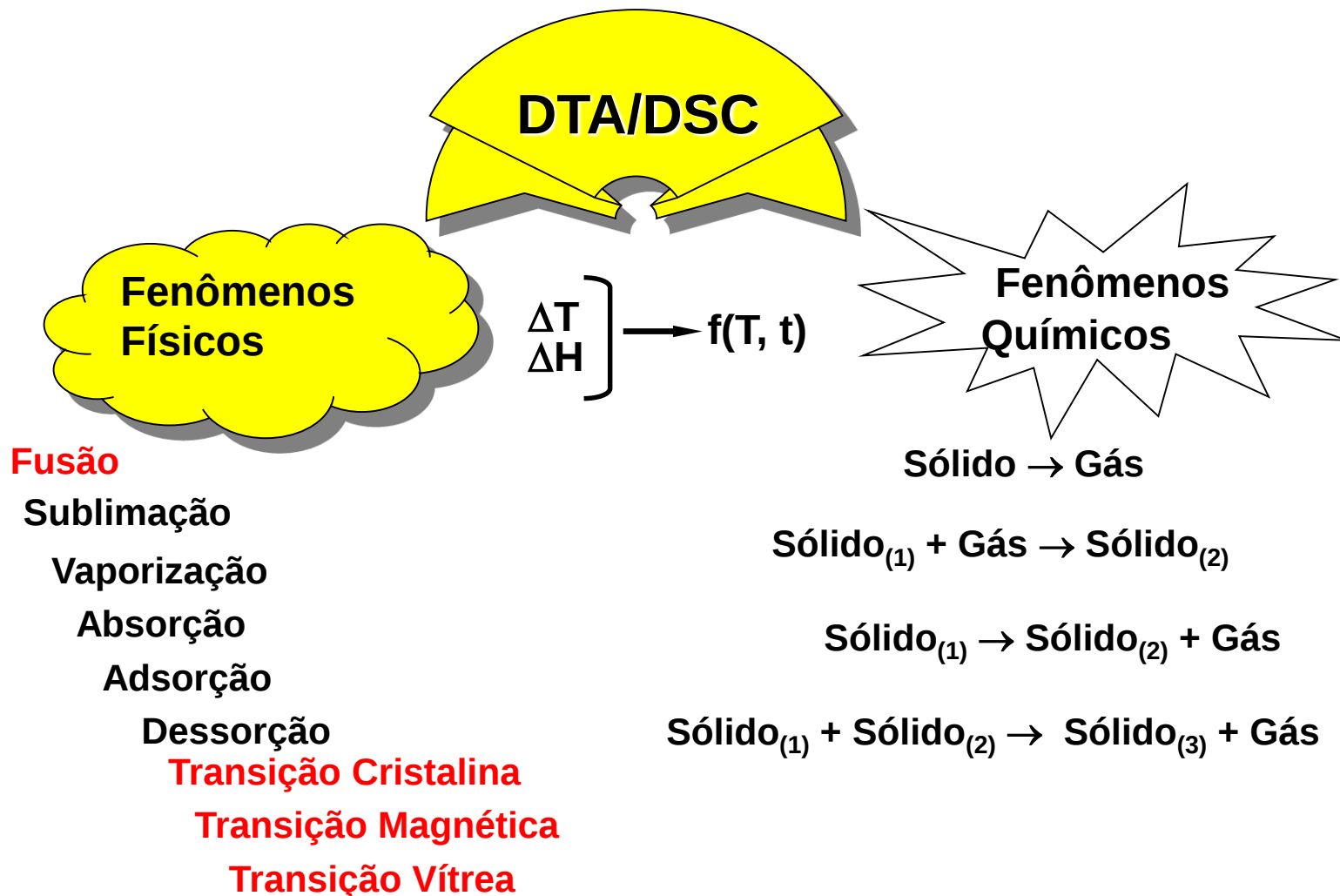
- Aumenta a sensibilidade
- Diminui a resolução
- Diminui a exatidão de temperatura

### Atmosfera

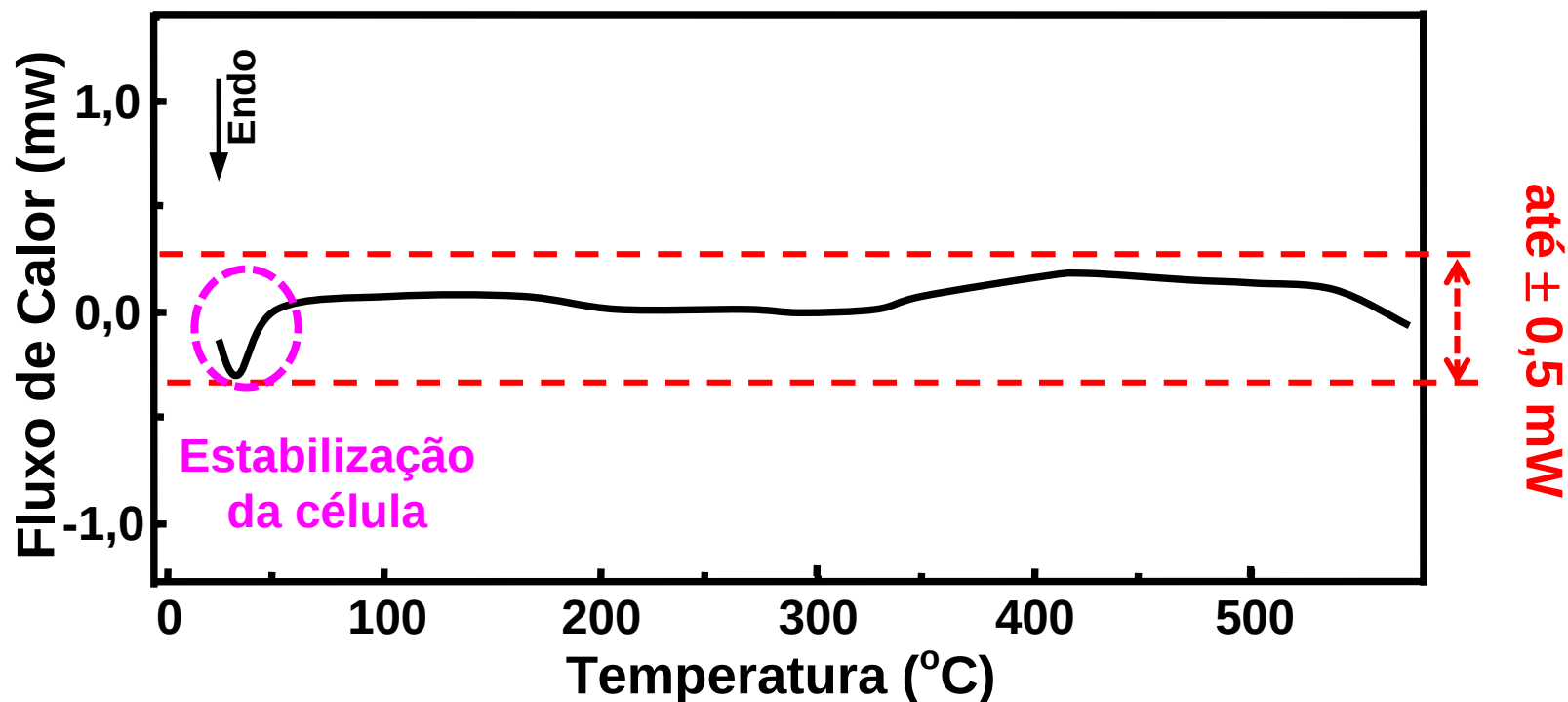
Pode reagir com a amostra

Dinâmica é mais recomendada que a estática

# Análise térmica diferencial (DTA) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)



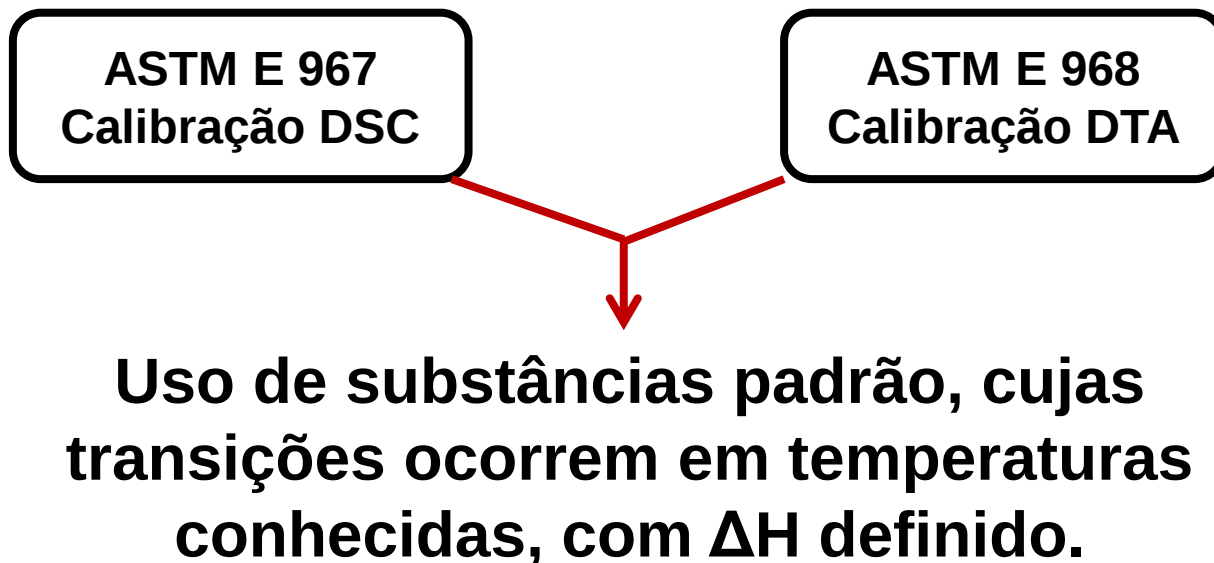
## ajuste e verificação de linha base



Curva DSC obtida a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> sem cadinhos sobre o sensor (curva em branco).

# CALIBRAÇÃO

Após ajustada e/ou armazenado o arquivo referente à linha de base o usuário deve verificar a calibração da célula DSC ou DTA, que é de suma importância para a validação e padronização do método analítico. Portanto, é essencial calibrar a escala de temperatura e a sensibilidade calorimétrica (apenas no caso da célula DSC).



# CALIBRAÇÃO

Na curva DSC, a área do pico por unidade de massa é proporcional à quantidade de calor  $\Delta H$ . Assim, a área do pico pode ser utilizada para calcular a constante de calibração ( $K$ ) conforme a equação:

$$K = \Delta H_s \cdot m_s / A_s$$

onde  $\Delta H_s$  é a entalpia de fusão do padrão (por exemplo, para o índio metálico 28,5 J/g),  $m_s$  é a massa da amostra (g),  $A_s$  é a área do pico ( $\text{cm}^2$ ) e  $K$  é a sensibilidade calorimétrica ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ).

**Seleciona-se o padrão conforme a faixa de estudo a ser realizado**

Para a **calibração da escala de temperatura** deve-se selecionar dois padrões, por exemplo,  $\text{In}^0$  e  $\text{Zn}^0$ . Visto que o sensor de temperatura deve responder linearmente, há a necessidade de pelo menos dois pontos de temperatura para ajustar a inclinação.

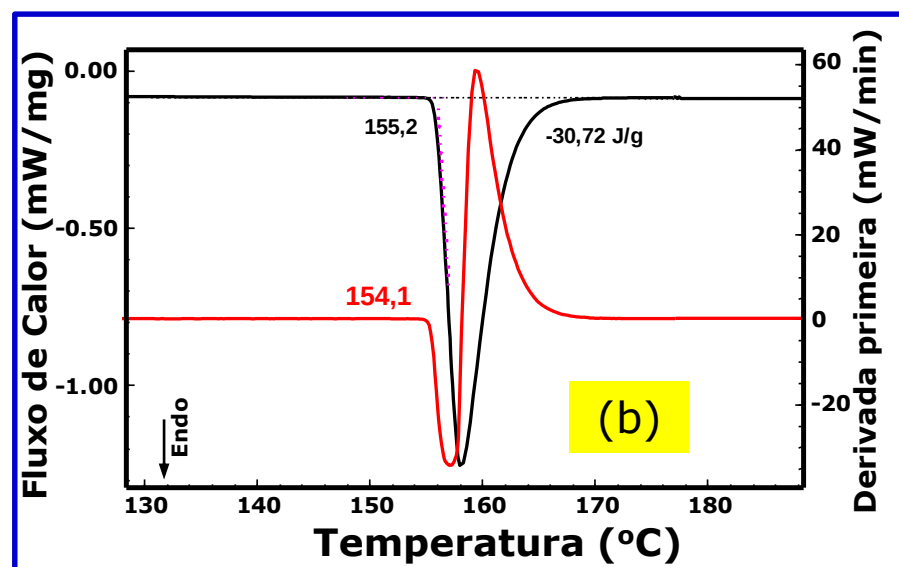
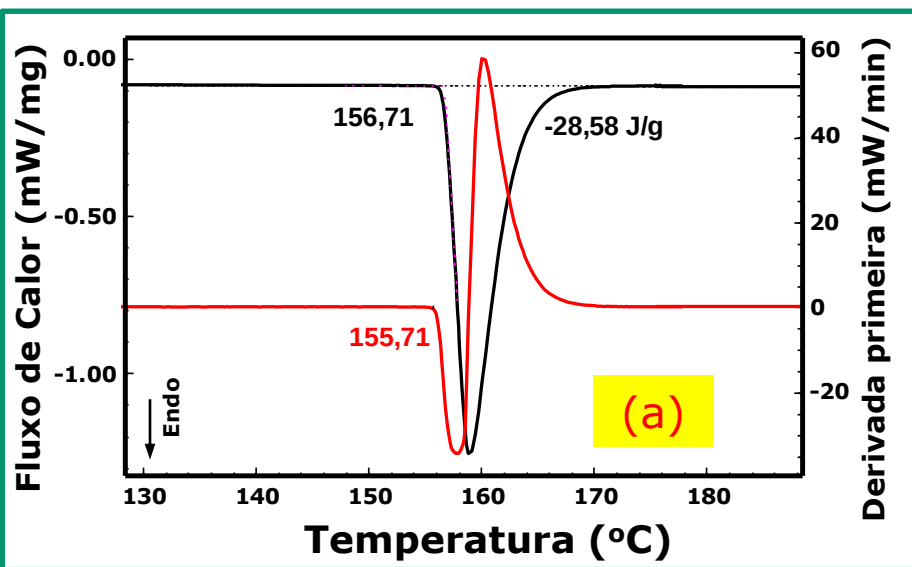
## Algumas substâncias padrões para verificação e ajuste da temperatura e fluxo de calor em células DSC

| Substância     | Evento térmico             | Temperatura (°C) | $\Delta H$ (J/g) |
|----------------|----------------------------|------------------|------------------|
| n-heptano      | Fusão                      | -90,6            | 138,6            |
| Octano         | fusão                      | -56,8            | 180,0            |
| mercúrio       | fusão                      | 38,8             | 11,5             |
| Água           | fusão                      | 0,0              | 335,0            |
| benzofenona    | fusão                      | 48,2             | 5,61             |
| Bifenil        | fusão                      | 69,3             | 120,4            |
| naftaleno      | fusão                      | 80,3             | 147,0            |
| fenantreno     | fusão                      | 99,3             | 5,97             |
| poliestireno   | transição vítrea ( $T_g$ ) | 105              | -                |
| ácido benzóico | fusão                      | 122,3            | 142,0            |
| Índio          | Fusão                      | 156,6            | 28,5             |
| estanho        | Fusão                      | 232,0            | 60,6             |
| chumbo         | fusão                      | 327,5            | 23,0             |
| Zinco          | fusão                      | 419,6            | 115,8            |
| alumínio       | fusão                      | 660,3            | 398,1            |
| Prata          | fusão                      | 960,8            | 110,6            |

## **Verificação e Calibração da Célula DSC**

**Antes de iniciar qualquer experimento na célula DSC deve-se verificar as respostas correspondentes ao eixo de ordenada (fluxo de calor) e de abscissa (temperatura) empregando um padrão alta pureza ( $\text{In}^0$ ). Caso os valores encontrados estejam fora dos esperados, deve-se eliminar os dados da calibração anterior e proceder rotina completa de calibração.**

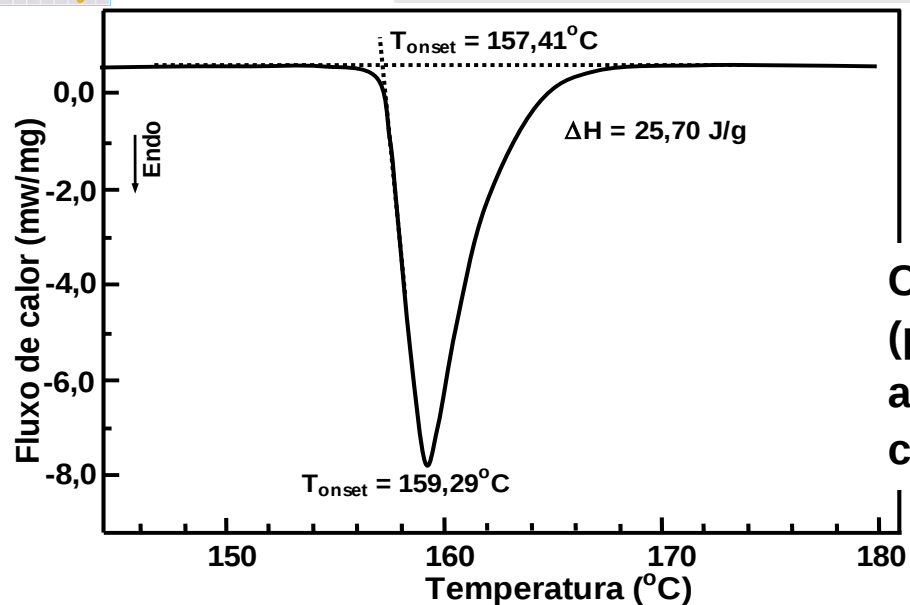
**Por exemplo, as curvas DSC/DDSC da Figura 41a da amostra de  $\text{In}^0$  evidenciaram valores concordantes aos esperados tanto para temperatura como para fluxo de calor. No entanto, as curvas DSC/DDSC da Figura 41b evidenciaram valores discordantes**



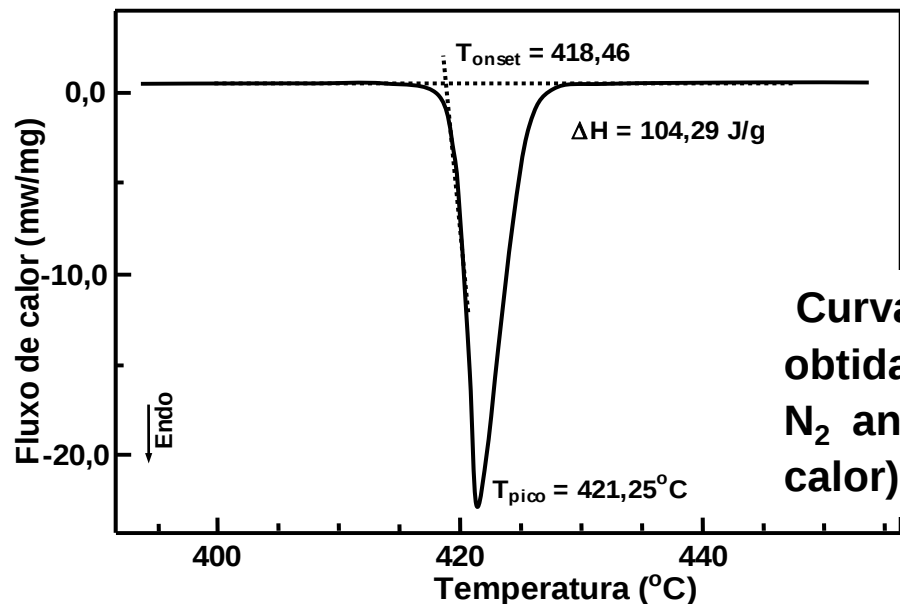
Curvas DSC/DDSC obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de uma amostra de In<sup>o</sup> (padrão) para verificação calibração da célula DSC: **(a) célula calibrada;** (b) célula não calibrada;

No cálculo do fator de correção da temperatura do equipamento, deve ser considerada a temperatura correspondente à *onset* extrapolada do pico de fusão do metal, embora existam evidências de que a fusão propriamente dita tenha sido iniciada em temperatura menor, conforme pode ser observado na curva derivada.

# Calibração da célula DSC

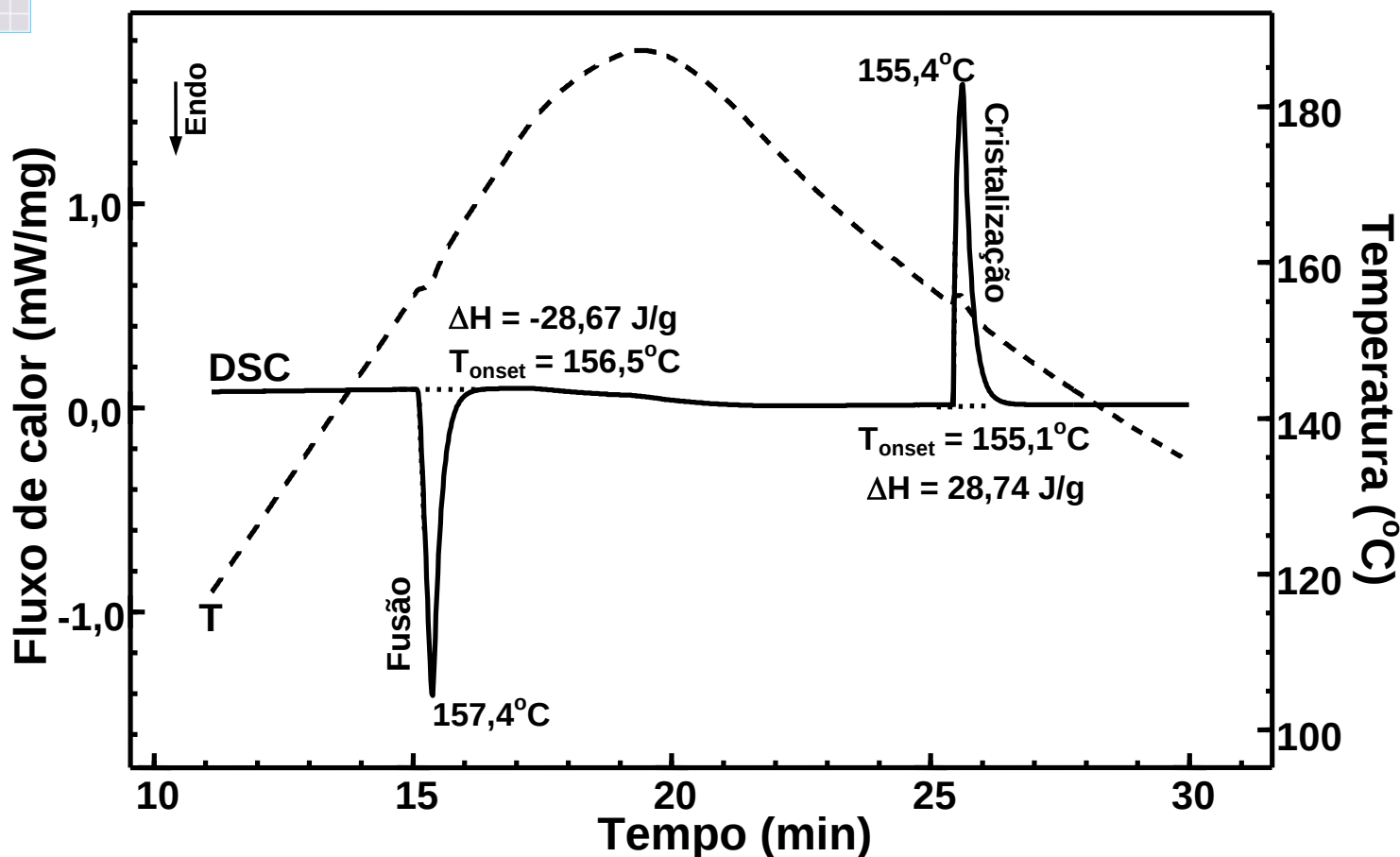


Curva DSC de uma amostra de  $\text{In}^0$  (padrão) obtida a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  antes da calibração da célula DSC (fluxo de calor).



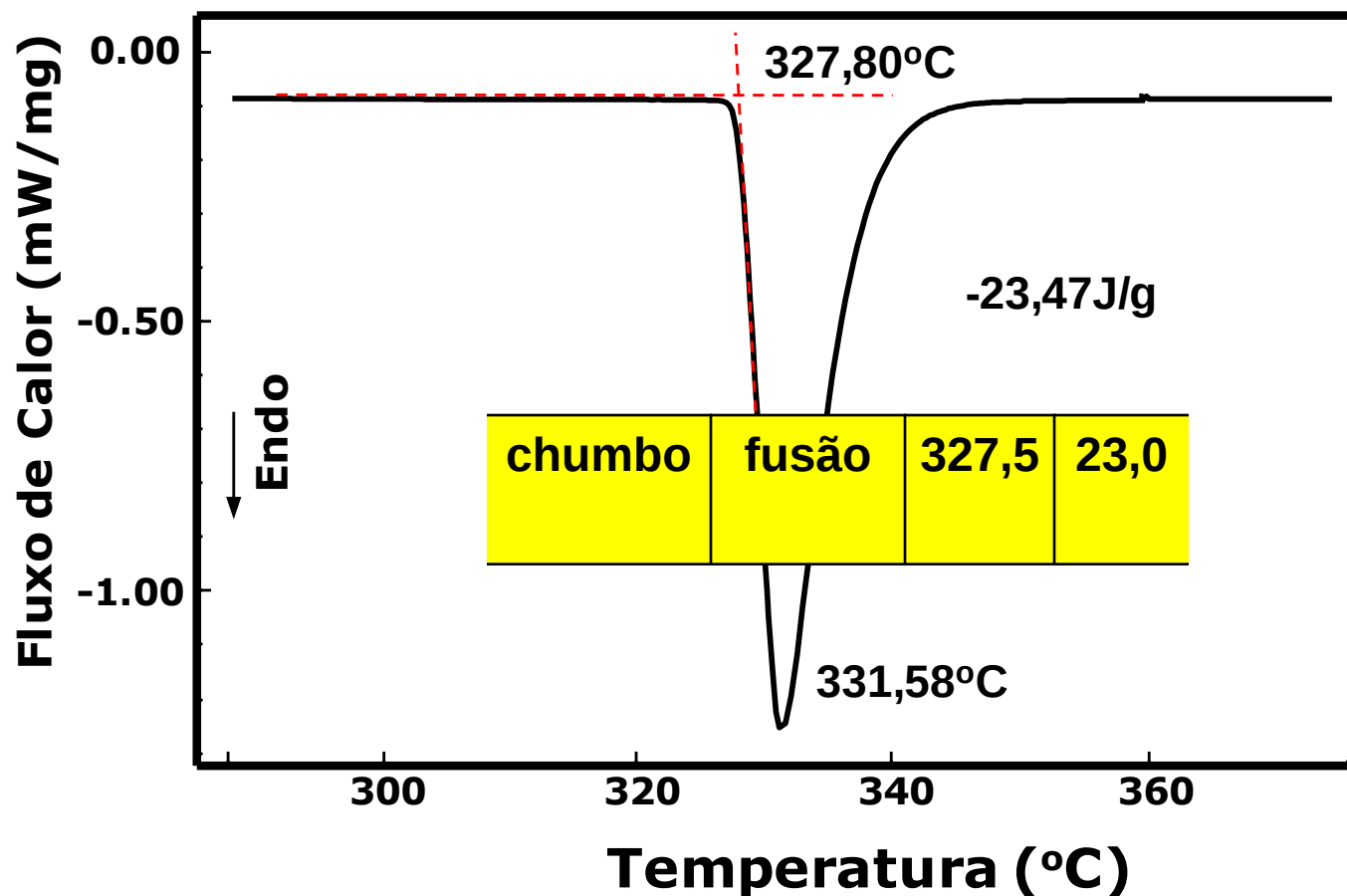
Curva DSC obtida a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  antes da calibração da célula DSC (fluxo de calor).

| Metal         | Valor medido             | Valor esperado      |
|---------------|--------------------------|---------------------|
| $\text{In}^0$ | $157,41^{\circ}\text{C}$ | $156,63$            |
| $\text{Zn}^0$ | $418,46^{\circ}\text{C}$ | $419,58$            |
| $\text{In}^0$ | $25,70 \text{ J/g}$      | $28,59 \text{ J/g}$ |

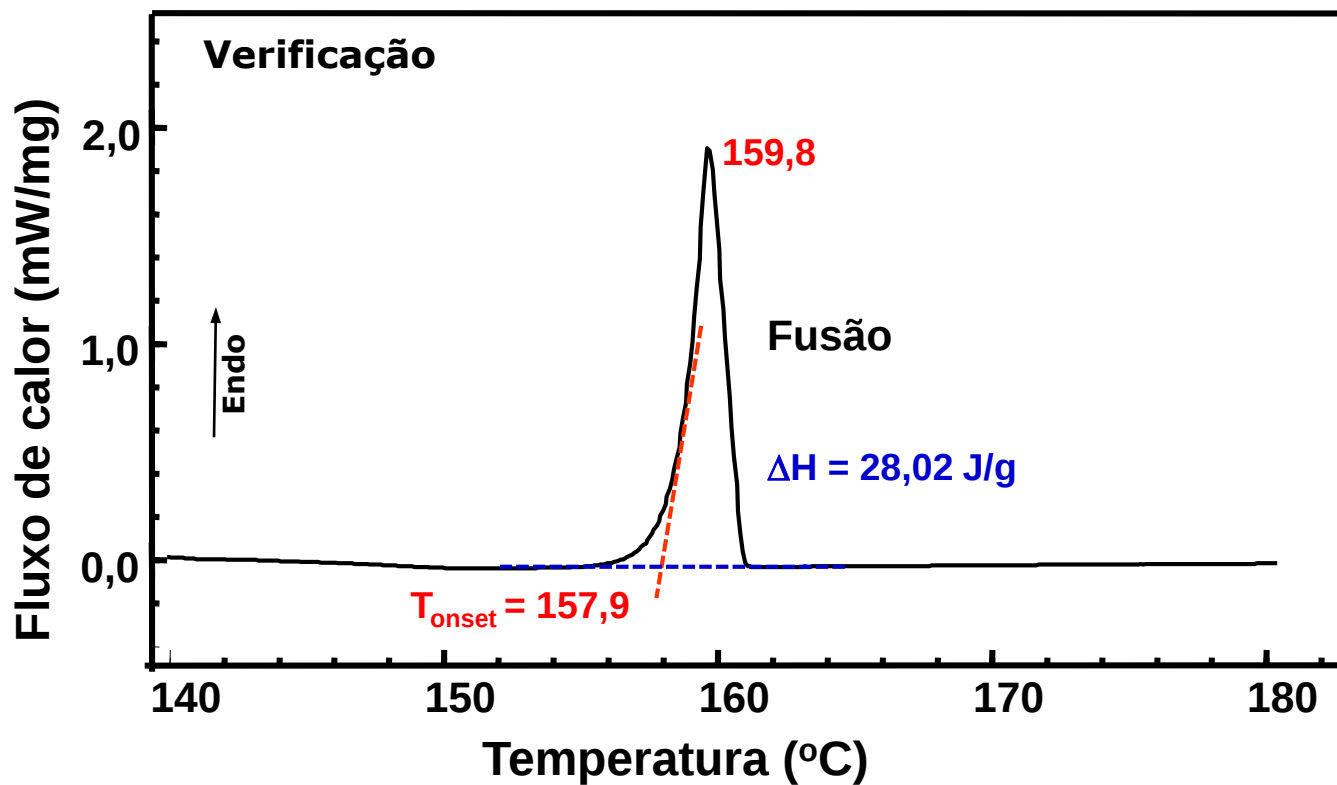


Curvas DSC e T de uma amostra de  $\text{In}^0$  obtidas na célula DSC com fluxo de calor, sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  e razão de aquecimento e resfriamento [ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ], após calibração da célula.

# Verificação da calibração da célula DSC



Curva DSC obtida a 10°C/mim e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> de uma amostra de Pb<sup>0</sup> (padrão) após calibração de temperatura com In<sup>0</sup> e Zn<sup>0</sup> e calibração de entalpia com In<sup>0</sup> (célula DSC de fluxo de calor).



**Curva DSC de uma amostra de Índio metálico (padrão) obtida a 20°C/mim e sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> algum tempo após calibração da célula (DSC de compensação de potência).**

## Desvio da linha base no início do experimento (Efeito da massa do cadinho de referência)

Diferença de capacidade calorífica entre a amostra e a referência. A capacidade calorífica depende da massa. Desvio endotérmico: cadinho de referência está mais leve em relação ao da amostra. Aumentar a massa da referência. O ideal é utilizar um cadinho de referência até 10% mais pesado que o da amostra.

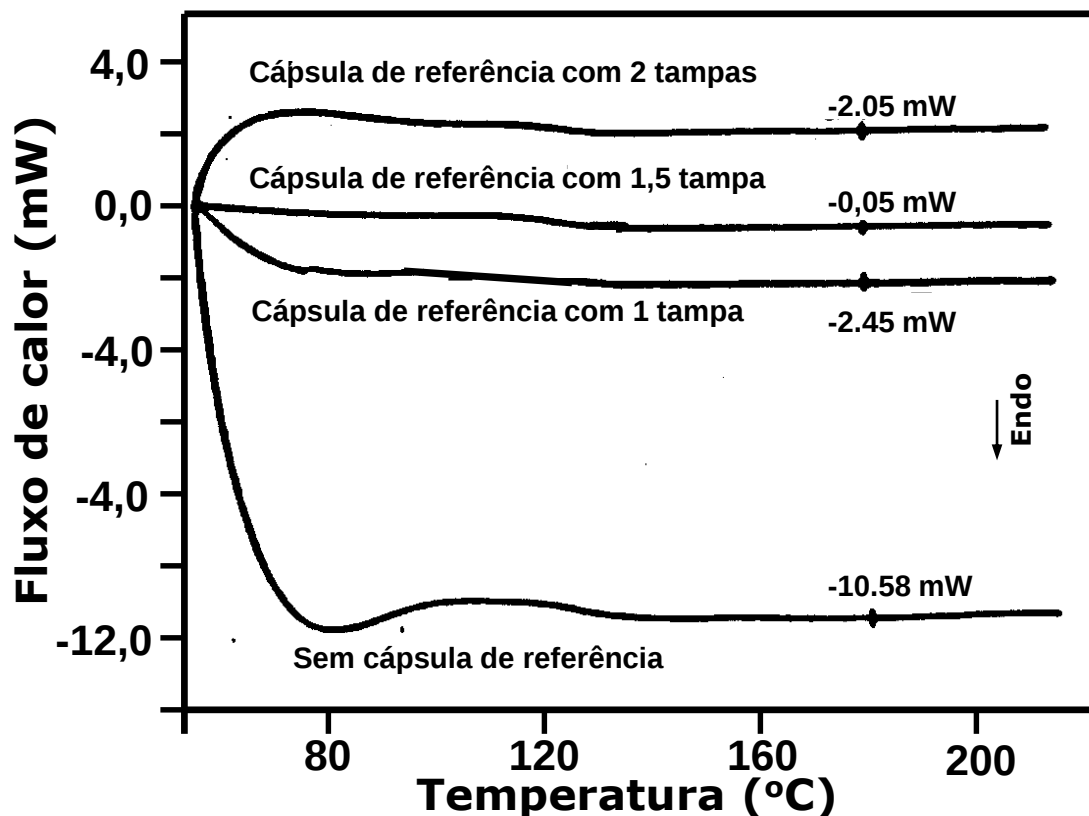


Figura.

# ORIGEM FÍSICO-QUÍMICA DOS PICOS DAS CURVAS DTA/DSC

| FENÔMENO                           | VARIAÇÃO DE ENTALPIA           |            |
|------------------------------------|--------------------------------|------------|
| FÍSICO                             | ENDOTÉRMICO                    | EXOTÉRMICO |
| Transição cristalina               | X                              | X          |
| Fusão                              | X                              |            |
| Cristalização                      |                                | X          |
| Vaporização                        | X                              |            |
| Sublimação                         | X                              |            |
| Adsorção                           |                                | X          |
| Dessorção                          | X                              |            |
| Absorção                           | X                              |            |
| Transição ponto Curie              | X                              |            |
| Transição cristal líquido          | X                              |            |
| Transição vítrea                   | Mudança de linha base, s/ pico |            |
| Transição da capacidade calorífica | Mudança de linha base, s/ pico |            |
| QUÍMICO                            | ENDOTÉRMICO                    | EXOTÉRMICO |
| Quemissorção                       |                                | X          |
| Dessolvatação                      | X                              |            |
| Desidratação                       | X                              |            |
| Decomposição                       | X                              | X          |
| Degradação oxidativa               |                                | X          |
| Oxidação (atmosfera gasosa)        |                                | X          |
| Redução (atmosfera gasosa)         | X                              |            |
| Reações redoxi                     | X                              | X          |
| Reações em estado sólido           | X                              | X          |
| Combustão                          |                                | X          |
| Polimerização                      |                                | X          |
| Cura                               |                                | X          |
| Reações catalíticas                |                                | X          |

# APLICAÇÕES DTA-DSC

| <b>MATERIAIS</b>         | <b>TIPOS DE ESTUDOS</b>                |
|--------------------------|----------------------------------------|
| Compostos de coordenação | Identificações                         |
| Compostos orgânicos      | Determinação de pureza                 |
| Polímeros                | Determinações Quantitativas            |
| Carboidratos             | Estabilidade térmica                   |
| Gorduras, óleos          | Estabilidade oxidativa                 |
| Amino-ácidos, Proteínas  | Reações de desidratação                |
| Materiais biológicos     | Reações de desolvatação                |
| Sais hidratados          | Reações de decomposição                |
| Óxidos                   | Reações gás-sólido                     |
| Metais Ligas             | Reações explosivas                     |
| Carvão, Lignina          | Reações em estado sólido               |
| Madeiras e Correlatos    | Efeitos de radiação                    |
| Catalisadores            | Cinética de reação                     |
| Estabilizadores          | Diagrama de fase                       |
| Antioxidantes            | Atividade catalítica                   |
| Graxas, Lubrificantes    | Calores de adsorção                    |
| Xisto, Petróleo          | Calores de reação                      |
| Cerâmica, Cimento        | Calores de polimerização               |
| Elastômeros              | Calores de sublimação                  |
| Explosivos, Propelentes  | Calores de transição                   |
| Combustíveis             | Calores de cura                        |
| Vidros, Tintas, Sabões   | Determinação de ponto curie            |
| Tecidos, Solos           | Determinação de transições             |
| Produtos Farmacêuticos   | Determinação vítreas                   |
| Produtos Naturais        | Determinação de estrutura de polímeros |